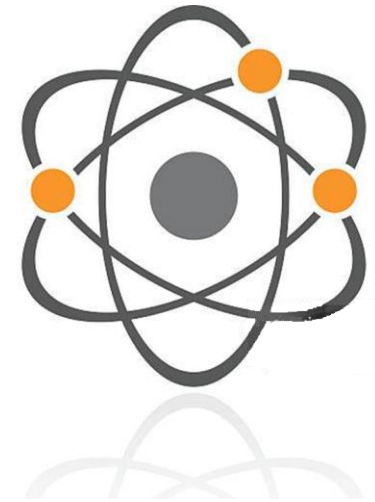


Chimie Générale

Première année de Médecine
2024-2025

- Atomistique
- Liaison chimique
- Chimie Organique



Chapitre I

Atomistique

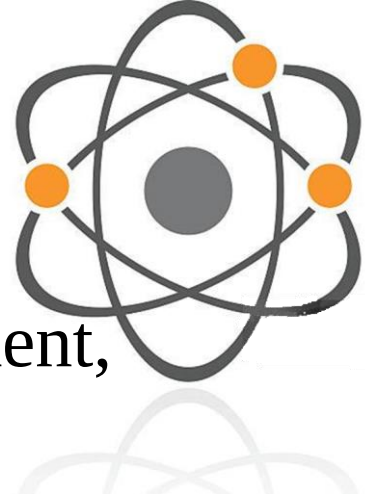
PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA MATIERE

■ **L'atome** est le constituant fondamental de la matière. Il est constitué de différentes particules élémentaires, dont les trois principales :

L'électron, le proton et le neutron

Ces derniers forment **le noyau**

L'électron



L'électron est une particule chargée négativement, stable caractérisée par une :

- Charge :..... $q_e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
- Masse :..... $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ Kg

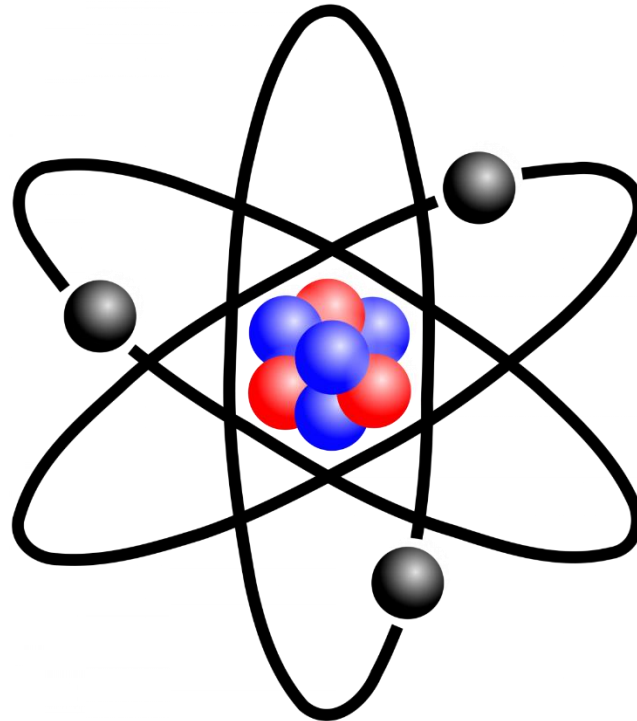
(Coulomb c'est l'unité de charge électrique)

$$1 \text{ Ah} = 3\,600 \text{ C}$$

Le noyau

Le noyau est formé de particules élémentaires stables appelées **nucléons** qui peuvent se présenter sous deux formes à l'état libre :

le proton et **le neutron**



Le proton

C'est une particule de charge positive.

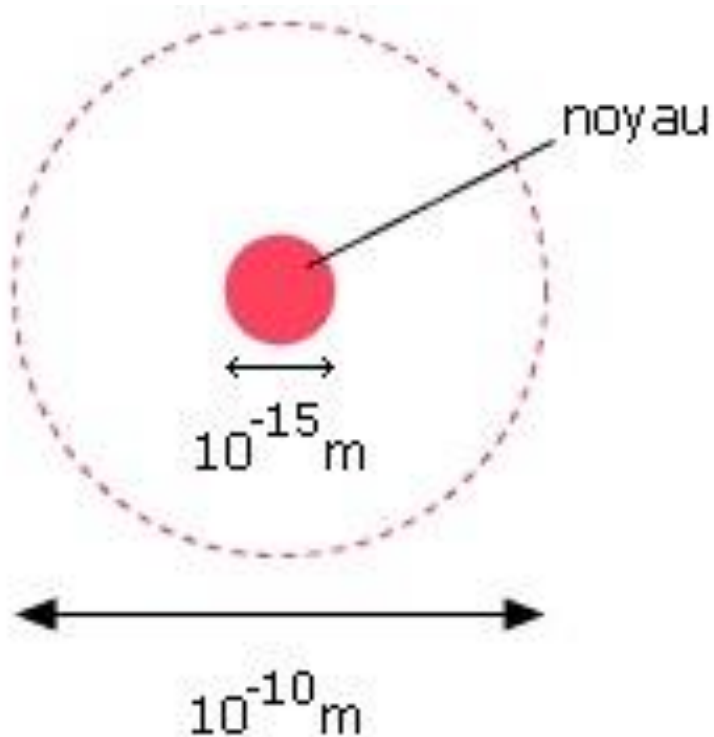
Elle est caractérisée par une :

- Charge : $q_p = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
- Masse : $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$ Kg = 1836 m_e

Le neutron

C'est une particule électriquement neutre de masse sensiblement égale à celle du proton.

- Charge : nulle
- Masse : $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ Kg = 1839 m_e



N.B: Le rayon du noyau est de l'ordre de $10^{-4} \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Cette distance comparée à la taille de l'atome permet de conclure que le rayon du noyau est **10 000** fois plus petit que le rayon de l'atome; ceci signifie que l'atome, et par conséquent la matière, est constituée essentiellement de vide; on dit que la matière a une **structure lacunaire**.

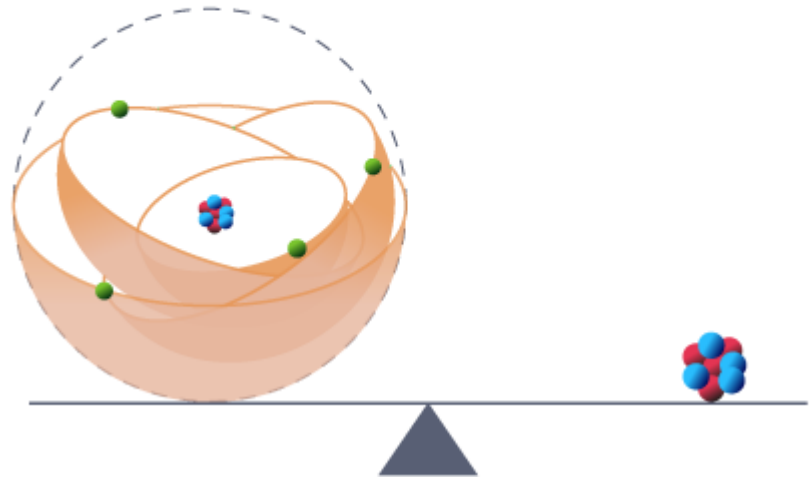
REPRESENTATION DE L'ATOME

Comparaison de la masse d'un atome et de son noyau

$$m_p = 1,6724 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$m_n = 1,6747 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$



Etant donné que les masses de proton et de neutron sont beaucoup plus grande que celle d'électron ($m_p = 1836 m_e$ et $m_n = 1839 m_e$), alors la masse d'un **atome** est voisine de celle de son **noyau**.

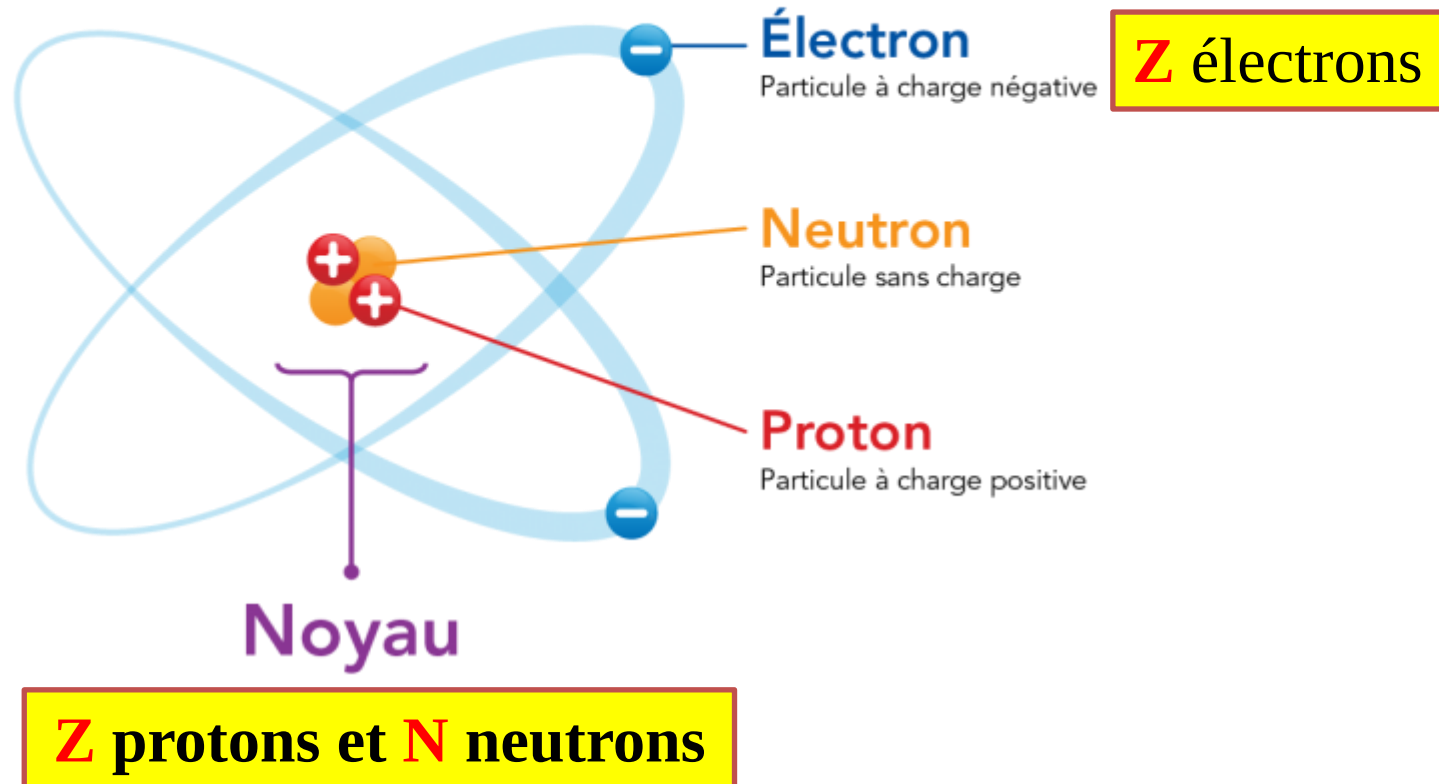
$q_p = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

$q_n =$ nulle

$q_e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

**L'atome est électriquement
neutre.**

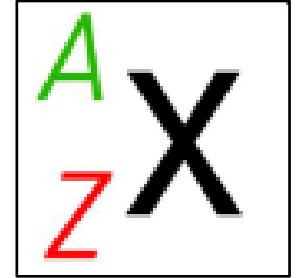
Atome



IDENTIFICATIONS DES ELEMENTS

■ Un atome se caractérise par deux nombres Z et A:

X : est l'élément considéré



A : nombre de masse de l'atome. Il désigne le nombre de nucléons, soit la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons.

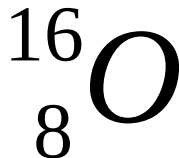
$$A = \sum \text{protons} + \sum \text{neutrons}$$

Comme $\sum \text{protons} = Z$, on pose $\sum \text{neutrons} = N$

$$\Rightarrow A = Z + N \quad \text{avec } A \in \mathbb{N}^*$$

Z : numéro atomique ou nombre de charge (protons ou électrons). Il caractérise un atome donné c'est à dire un élément déterminé.

Exp:



Z = 8 électrons = 8 protons

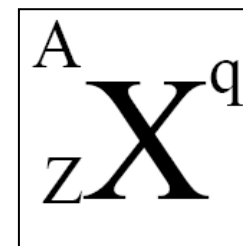
$$A = Z + N = 16$$

$$N = A - Z = 16 - 8 = 8$$

8 neutrons

■ Pour un élément chargé (ion), la représentation sera:

q = nombre de charge.



Cette fois le nombre de protons est différent du nombre d'électrons;

nombre d'électrons = $Z - q$ (avec q = charge de l'ion).

Exp

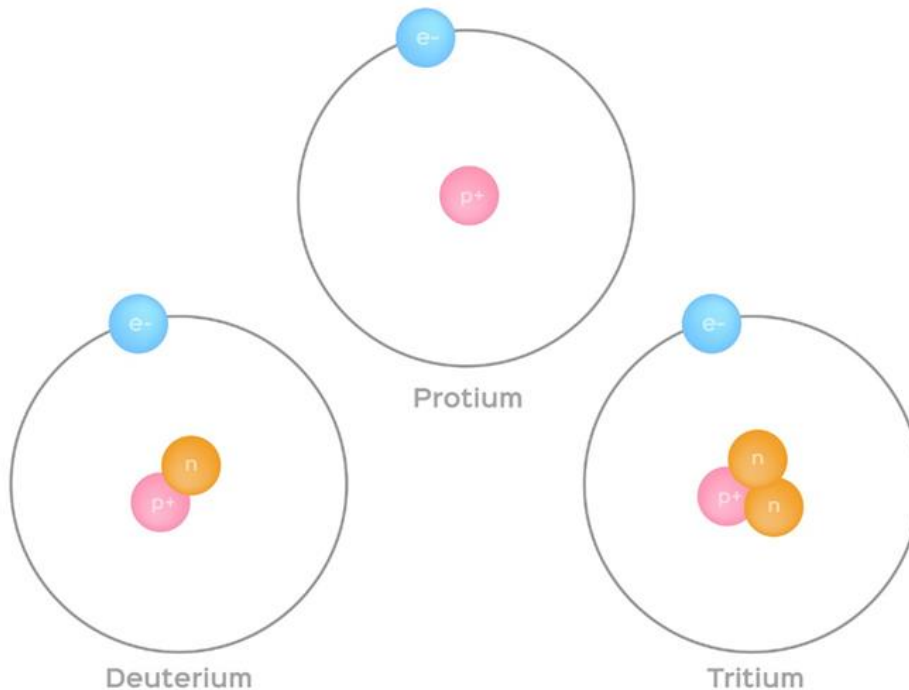
Symboles	Nombre de nucléons (A)	Nombre de protons (Z)	Nombre de neutrons (N)	Nombre d'électrons (Z-q)
${}^{23}_{11}\text{Na}$	23	11	23-11=12	11
${}^{35}_{17}\text{Cl}^{-}$	35	17	35-17=18	17+1=18
${}^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$	24	12	24-12=12	12-2=10
${}^{45}_{21}\text{Sc}$	45	21	45-21=24	21

IV- LES ISOTOPES

- Les isotopes sont des **atomes du même élément chimique** ayant le **même numéro atomique Z** et ne diffèrent que par **le nombre de neutrons N** .

Exp

Isotopes de l'Hydrogène



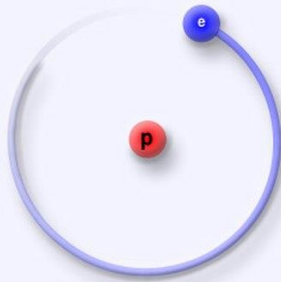
- **Les isotopes** ont des propriétés chimiques identiques et des propriétés physiques différentes.

Abondance isotopique

L'abondance isotopique est **le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes** présents **dans le mélange naturel**.

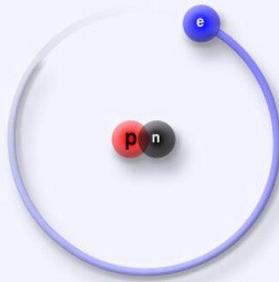
Exemple: Le carbone naturel: (symbole **:C (Z=6)**) possède 15 isotopes les plus abondants sont:

E'élément	Abondance
$^{12}_6\text{C}$	98,9%
$^{13}_6\text{C}$	1,1%
$^{14}_6\text{C}$	traces



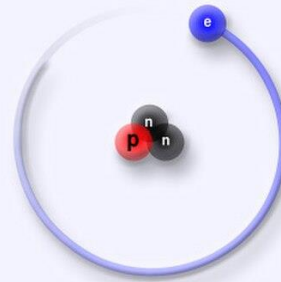
Protium

~99,98 %



Deuterium

~0,015 %



Tritium

infime quantité

Mole et masse molaire :

Les masses des atomes sont toutes très petites (entre 10^{-24} et 10^{-26} Kg) et donc peu pratiques à utiliser dans le monde macroscopique.

La mole (mol) est l'unité qu'on utilise pour exprimer un grand nombre d'atomes.

Une mole est le nombre d'atomes qu'il y a dans 12 g de carbone $^{12}_6\text{C}$. Le nombre d'atomes dans une mole est appelé Nombre d'Avogadro N_A : **$6,023 \cdot 10^{23}$**

1 mole = contient $6,023 \cdot 10^{23}$ particules

On définit alors la masse molaire **M** qui est la masse d'une mole d'atomes.

On peut également définir la masse molaire d'une molécule.

On distingue deux échelles :

* L'échelle des masses molaires atomiques exprimée en **grammes**.

* L'échelle des masses atomiques exprimée en unité de masse atomique (**u.m.a**).

Le terme de référence étant le carbone 12.

Par définition :

L'unité de masse atomique (**u.m.a**) est le douzième de la masse de l'atome de carbone 12 (c-à-d dont le noyau possède 6 protons et 6 neutrons).

$$1\text{u.m.a} = (1/12).m_c$$

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} m(^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \frac{M(^{12}_6\text{C})}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} \text{ gramme}$$
$$= 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

■ Comme $m_e = 9,1. 10^{-31} \text{ Kg}$, $m_p = 1,67. 10^{-27} \text{ kg}$
et $m_n = 1,675. 10^{-27} \text{ kg}$ on aura:

Masse du proton $m_p = 1,007 \text{ u.m.a}$

Masse du neutron $m_n = 1,008 \text{ u.m.a}$

Masse de l'électron $m_e = 5,48. 10^{-4} \text{ u.m.a}$

Les masses atomiques de tous les éléments sont des masses relatives à la masse du carbone 12.

Le calcul de la masse atomique d'un élément tient compte de la présence de ses isotopes.

■ La masse atomique **M** d'un élément constitué d'un mélange de divers isotopes, est la moyenne des masses atomiques **M_i** de tous ses isotopes connus en tenant compte du pourcentage de leur présence (abondance **a_i**).

$$\mathbf{M = \Sigma M_i \cdot a_i / 100 = m_1 \frac{a_1}{100} + m_2 \frac{a_2}{100} + \dots}$$

a_i: désigne l'abondance naturelle de l'isotope **i** de masse atomique **M_i**

Exemple d'application

■ Pour le carbone:

$$\begin{aligned}M(\text{C}) &= M({}^{12}_6\text{C}) \cdot 0,9889 + M({}^{13}_6\text{C}) \cdot 0,011 + M({}^{14}_6\text{C}) \cdot 0,0001 \\&= 0,9889 \cdot 12 + 0,011 \cdot 13 + 0,0001 \cdot 14 \\&= 12,02 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Masse du carbone est $M(\text{C}) = 12,02 \text{ g/mol}$

■ Pour le chlore:

$$\text{Cl (naturel)} = {}^{35}_{17}\text{Cl} (75,4\%) + {}^{37}_{17}\text{Cl} (24,6\%)$$

$$\text{et } M({}^{35}_{17}\text{Cl}) = 34,97 \text{ g/mol}, \quad M({}^{37}_{17}\text{Cl}) = 36,97 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned}M(\text{Cl}) &= 34,97 \cdot \frac{75,4}{100} + 36,97 \cdot \frac{24,6}{100} \\&= 35,46 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

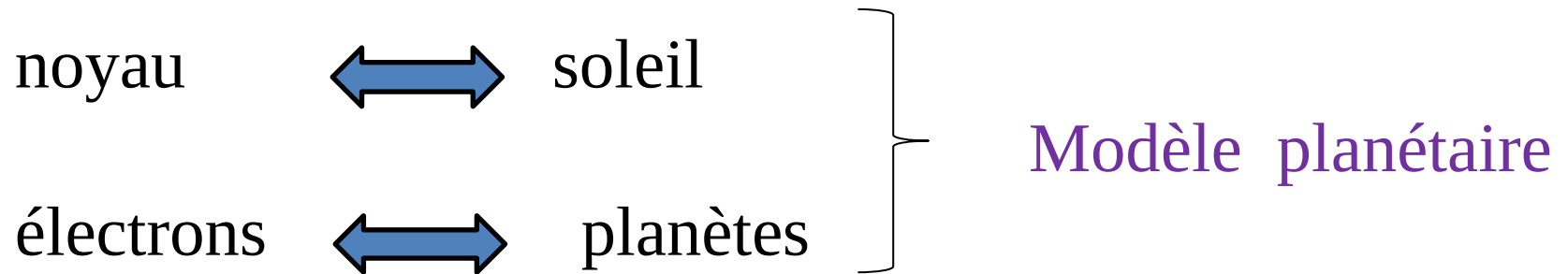
Masse du chlore est $M(\text{Cl}) = 35,46 \text{ g/mol}$

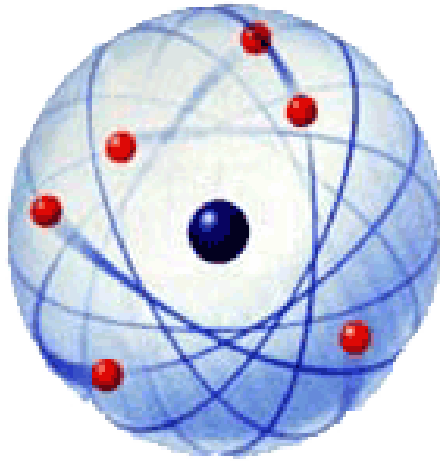
Modèles classique de l'atome

Modèle atomique de Rutherford

L'atome est composé d'un noyau autour duquel un ou plusieurs électrons sont en mouvement.

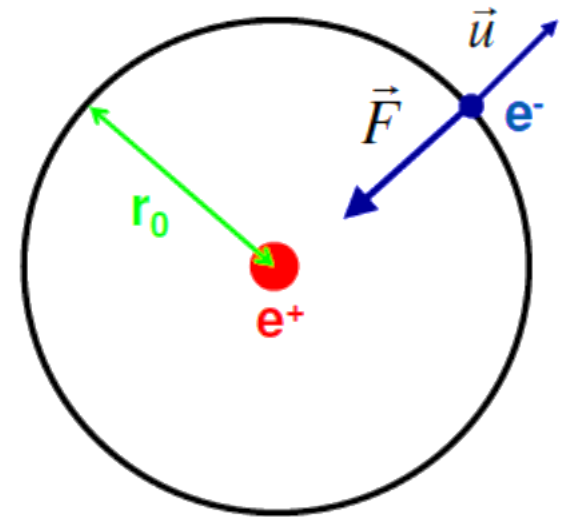
Rutherford propose un **modèle planétaire** (disposition analogue au système solaire), c'est-à-dire :





La stabilité mécanique de l'atome est assurée par la compensation des forces d'attraction électrostatique (dues à la différence de charges noyaux-électrons) et des forces centrifuges (dues à la rotation de l'électron autour du noyau sur des trajectoires circulaires).

$$\vec{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0^2} \vec{u}$$



Relation fondamentale de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a} \Rightarrow \vec{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0^2} \vec{u} = m_e \vec{a}$$

Le problème posé par ce modèle :

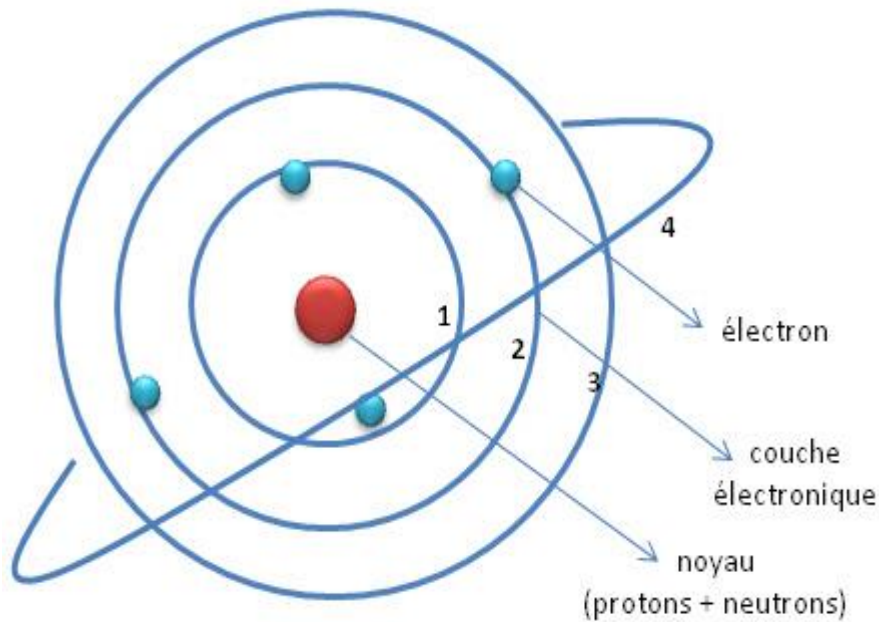
Les lois de l'électromagnétisme imposent que l'électron en mouvement doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement, par conséquent il finira par s'écraser sur le noyau.

Modèle atomique de Niels Bohr

Ce modèle est un complément du modèle planétaire de **Rutherford**.

Il impose arbitrairement des **orbites** électroniques bien précises, notamment en ce qui concerne l'énergie de chaque groupe d'électrons.

Le modèle de l'atome quantique de **Bohr** porte aussi le nom de modèle en **couches électroniques**
ou
niveau d'énergie.



Bohr propose d'ajouter deux contraintes :

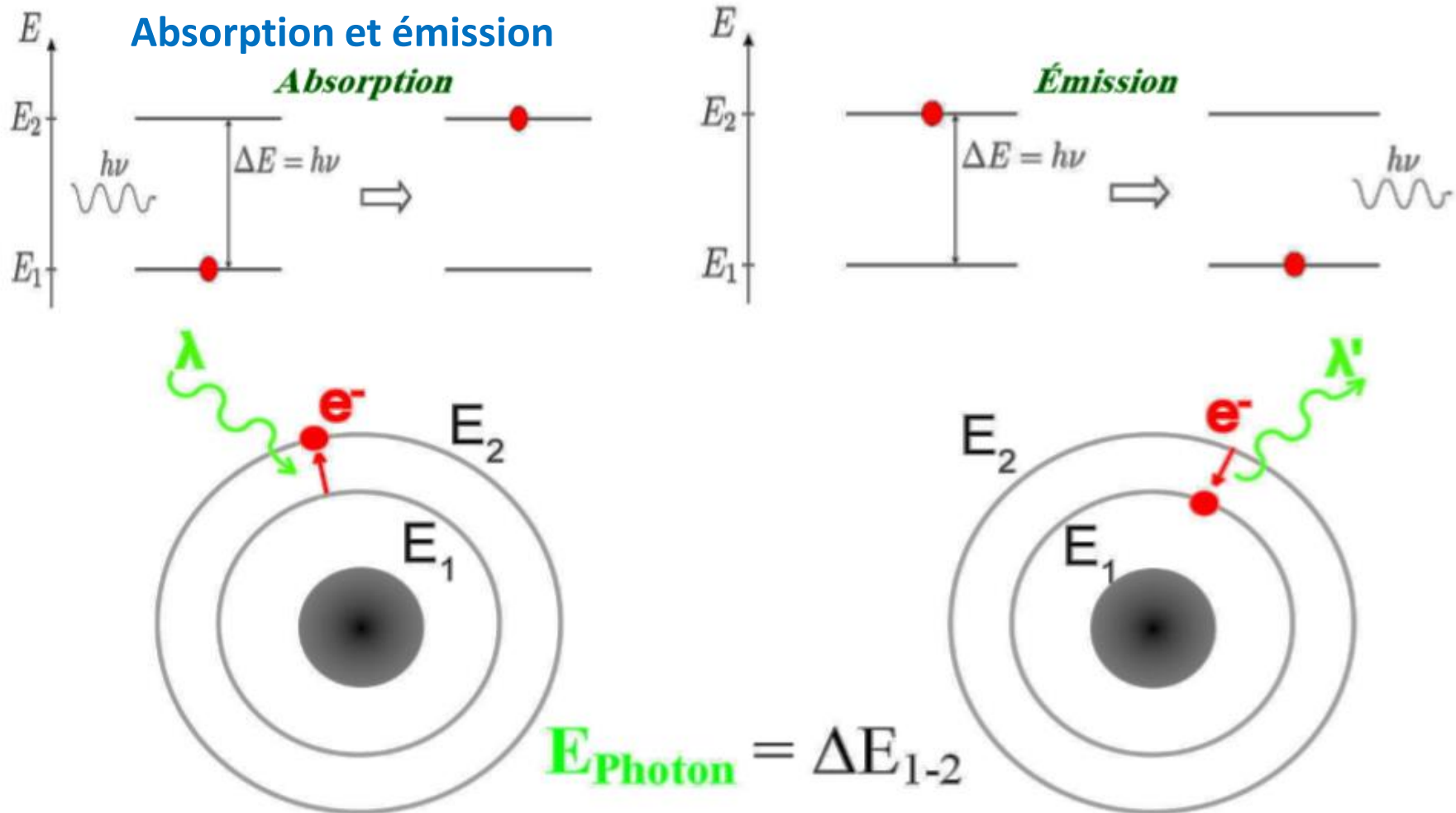
L'électron **ne rayonne aucune énergie** lorsqu'il se trouve sur une orbite stable (ou orbite stationnaire).

- Ces orbites stables sont différenciées, quantifiées.
- Ce sont les seules orbites permises sur lesquelles les électrons peuvent graviter.

■ L'électron ne rayonne ou n'absorbe de l'énergie que lors d'un changement d'orbite.

La théorie de Bohr a permis d'expliquer avec succès le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène,

Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène



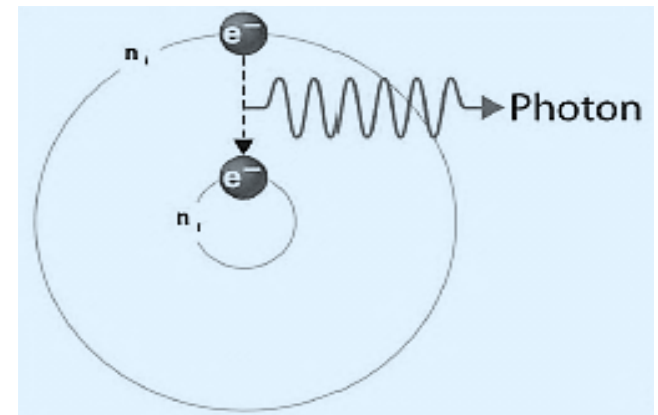
- E : est l'énergie du photon (en joules) ;
- h : est la constante de Planck dont une valeur approchée est : ;
- ν : la fréquence (en hertz) de l'onde électromagnétique associée au photon considéré.

Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

Le passage de l'électron d'un niveau supérieur n_i à un niveau inférieur n_f s'accompagne d'émission d'un rayonnement de fréquence ν .

Dans ce cas la variation de l'énergie, ΔE , de l'électron s'écrit :

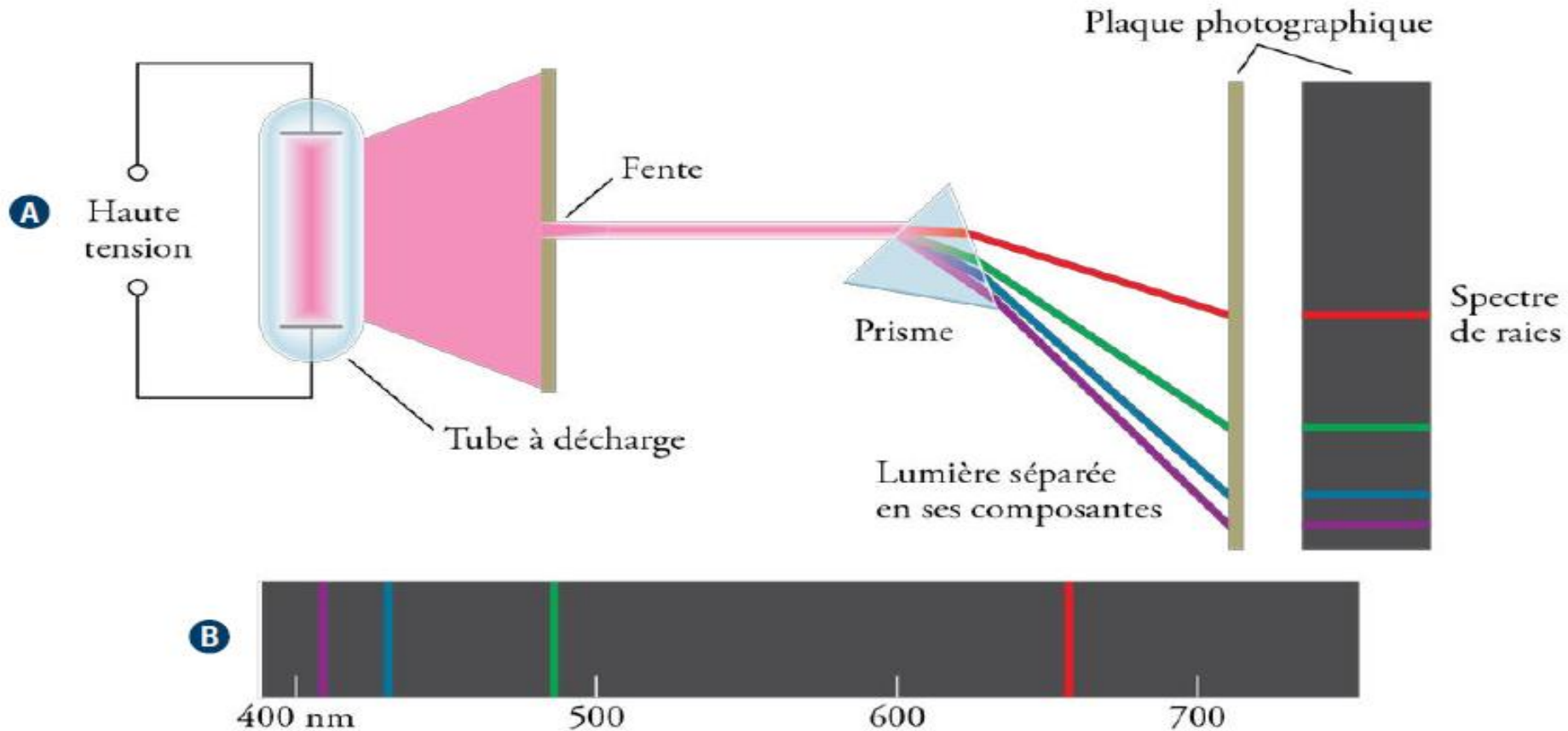
$$\Delta E = E_{T(f)} - E_{T(i)} = -h\nu$$



Formule de Balmer et Ritz

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \epsilon_0^2 c} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

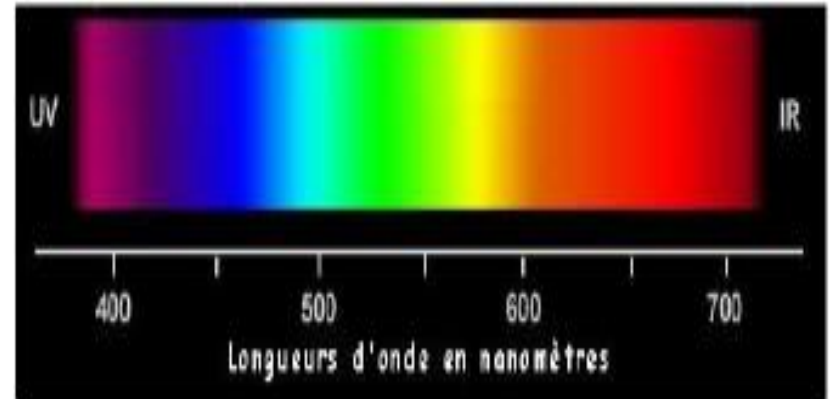


La **FIGURE A** représente schématiquement un montage utilisant un tube à décharge pour étudier les spectres d'émission.

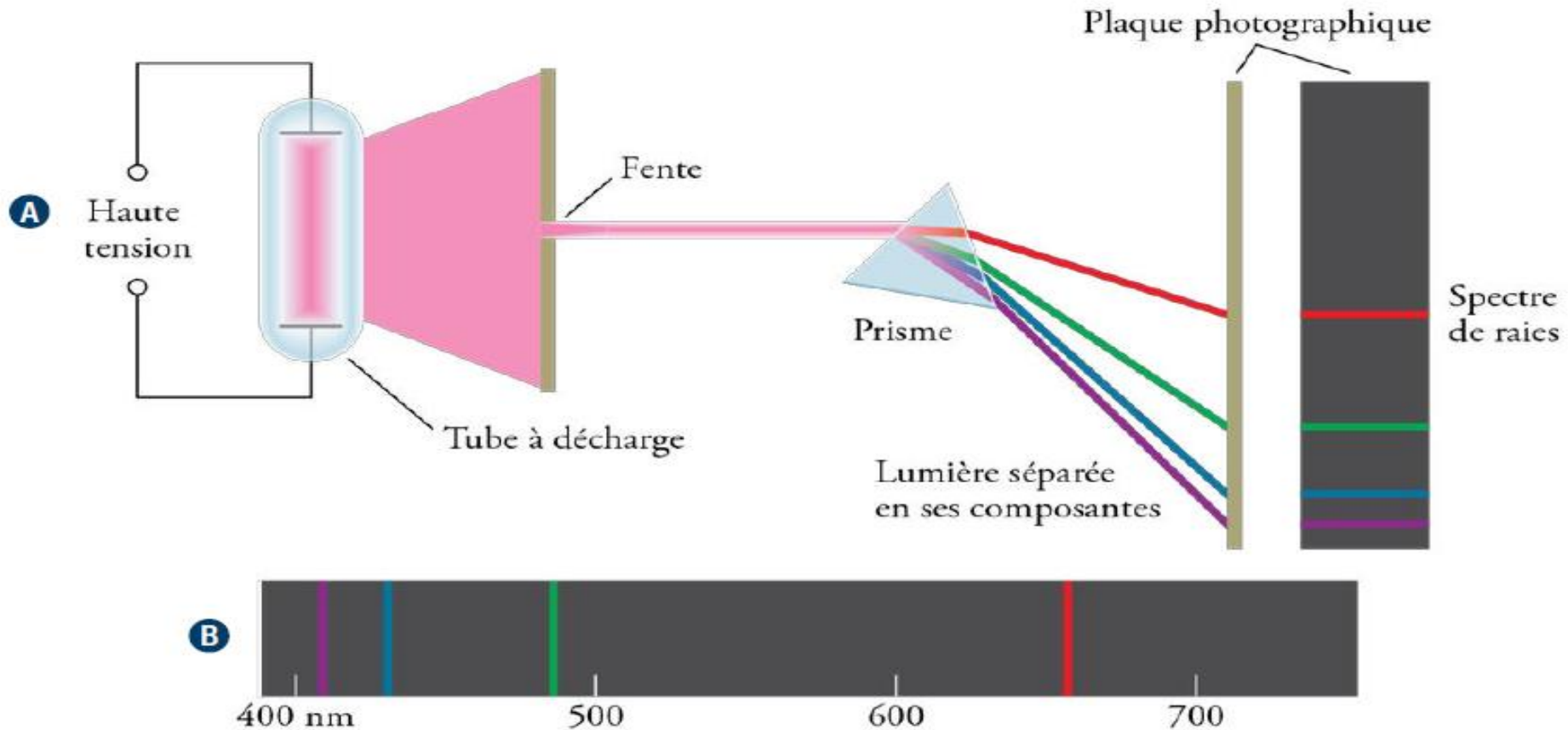
La **FIGURE B** montre la partie visible du spectre discontinu(raies) des atomes d'hydrogène dans un tube à décharge.

Spectre continu: le rayonnement comporte toutes les fréquences dans un intervalle donné.

Exemple: lumière solaire



Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène



La **FIGURE A** représente schématiquement un montage utilisant un tube à décharge pour étudier les spectres d'émission.

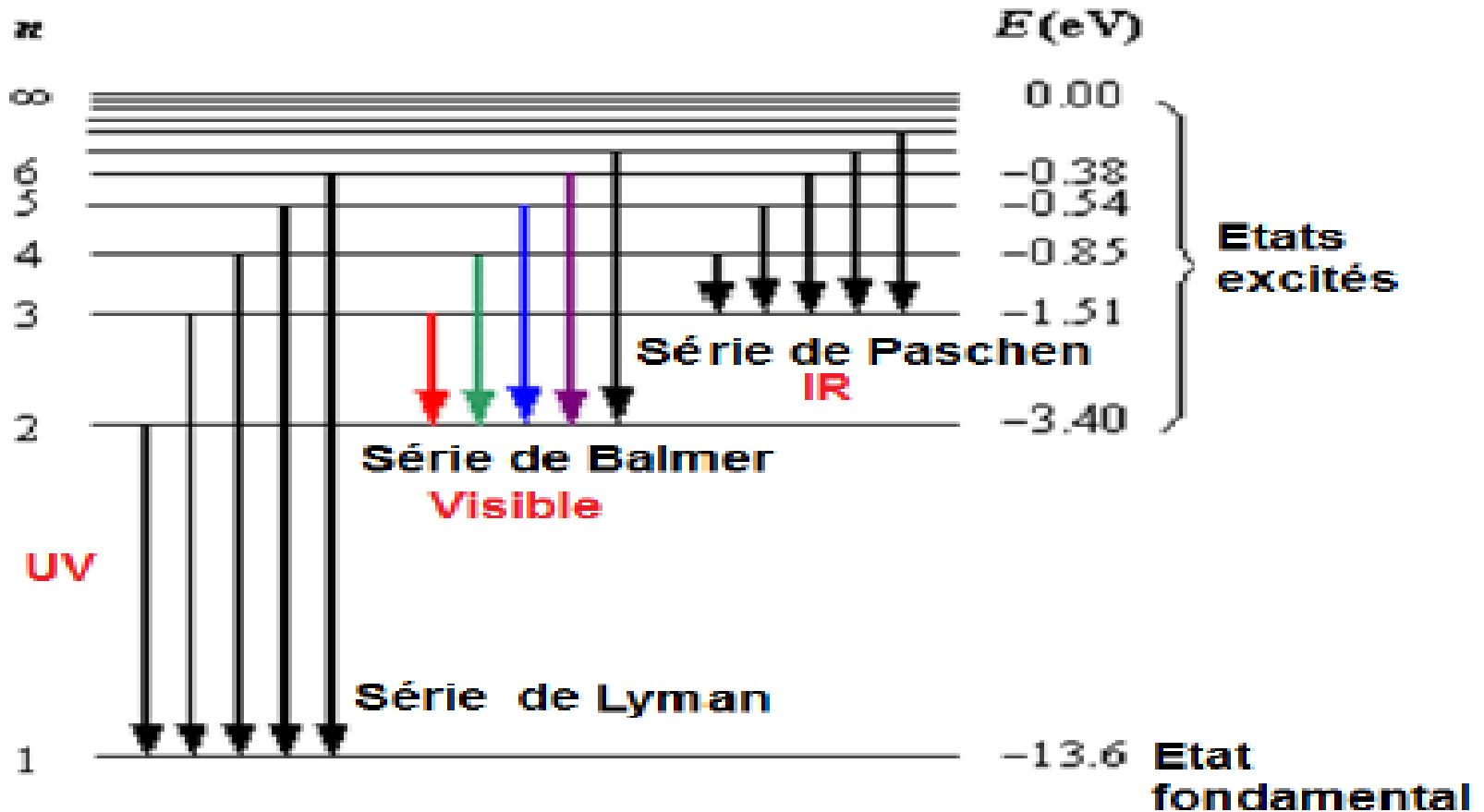
La **FIGURE B** montre la partie visible du spectre discontinu(raies) des atomes d'hydrogène dans un tube à décharge.

Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

- ❑ L'exploration de tout le spectre montre l'existence d'autres séries de raies de part et d'autre du domaine visible;
- ❑ Chaque série est distinguée par le nom du savant qu'il a découvert et correspond à la relaxation sur un niveau d'énergie. La première série par exemple, appelée série de Lyman correspond au retour de l'électron excité à l'état fondamental ($n_1=1$ et $n_2 \geq 2$)

Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

Des transitions électroniques donnant lieu à un certain nombre de raies sont montrées sur le diagramme ci-dessous :



Remarque: Chaque flèche représente une transition électronique

Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

■ Les spectres de raies sont en totale 5 séries :

1) la série de Lyman

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 2, 3, 4, \dots, \infty \quad \text{n entier} > 1 \text{ (dans l'ultraviolet)}$$

2) la série de Balmer :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 3, 4, 5, \dots, \infty \quad \text{n entier} > 2 \text{ (dans le visible)}$$

3) la série de Paschen :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 4, 5, 6, \dots, \infty \quad \text{n entier} > 3 \text{ (dans l'infrarouge)}$$

4) la série de Brackett :

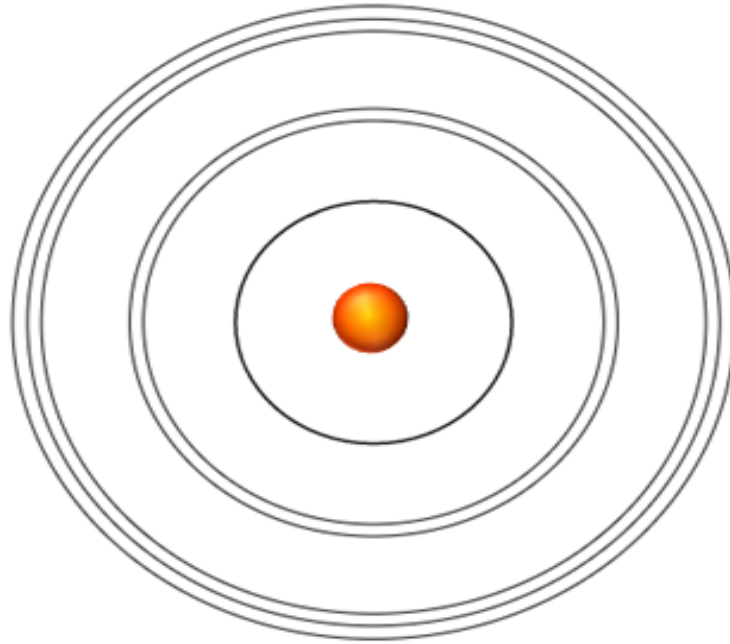
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 5, 6, 7, \dots, \infty \quad \text{n entier} > 4 \text{ (dans le proche IR)}$$

5) la série de Pfund :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 6, 7, 8, \dots, \infty \quad \text{n entier} > 5 \text{ (dans IR lointain)}$$

Modèle atomique de Sommerfeld

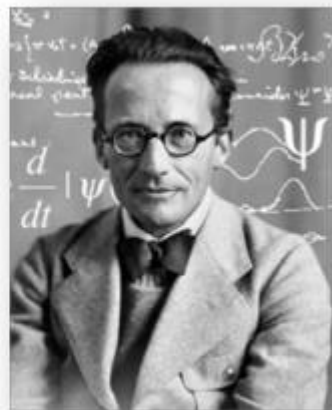
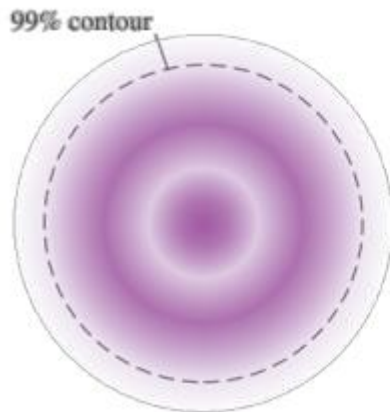
Il découvre que dans chaque couche électronique, il y a un certain nombre de sous couches électroniques.



La théorie de Bohr a permis d'expliquer avec succès le spectre de l'atome d'hydrogène, cependant, elle s'est avérée très limitée vis-à-vis des systèmes comportant plus d'un électron c'est-à-dire l'atome poly-électronique. D'où la nécessité d'une nouvelle théorie qui s'appelle la théorie quantique.

ORBITALE ATOMIQUE

La mécanique quantique a montré que chaque électron est localisé dans un volume de l'espace que l'on **appelle une orbitale atomique** (*solution de l'équation de SCHRÖDINGER : $H\Psi = E\Psi$*) : la probabilité de trouver l'électron est de 99%.



Les orbitales atomiques sont des **expressions mathématiques tridimensionnelles qui décrivent l'emplacement le plus probable d'un électron dans un atome**. Il existe de nombreux types d'orbitales atomiques, mais les quatre orbitales les plus pertinentes pour la chimie actuelle sont les orbitales s, p, d et f.

Remarque :

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue que pour les systèmes à **un seul électron** :
Hydrogène et ions Hydro-génoïdes avec Z protons, A-Z neutrons et **un seul électron**.

Exemple: ${}_2\text{He}^+$; ${}_3\text{Li}^{2+}$; ${}_4\text{Be}^{3+}$; ...

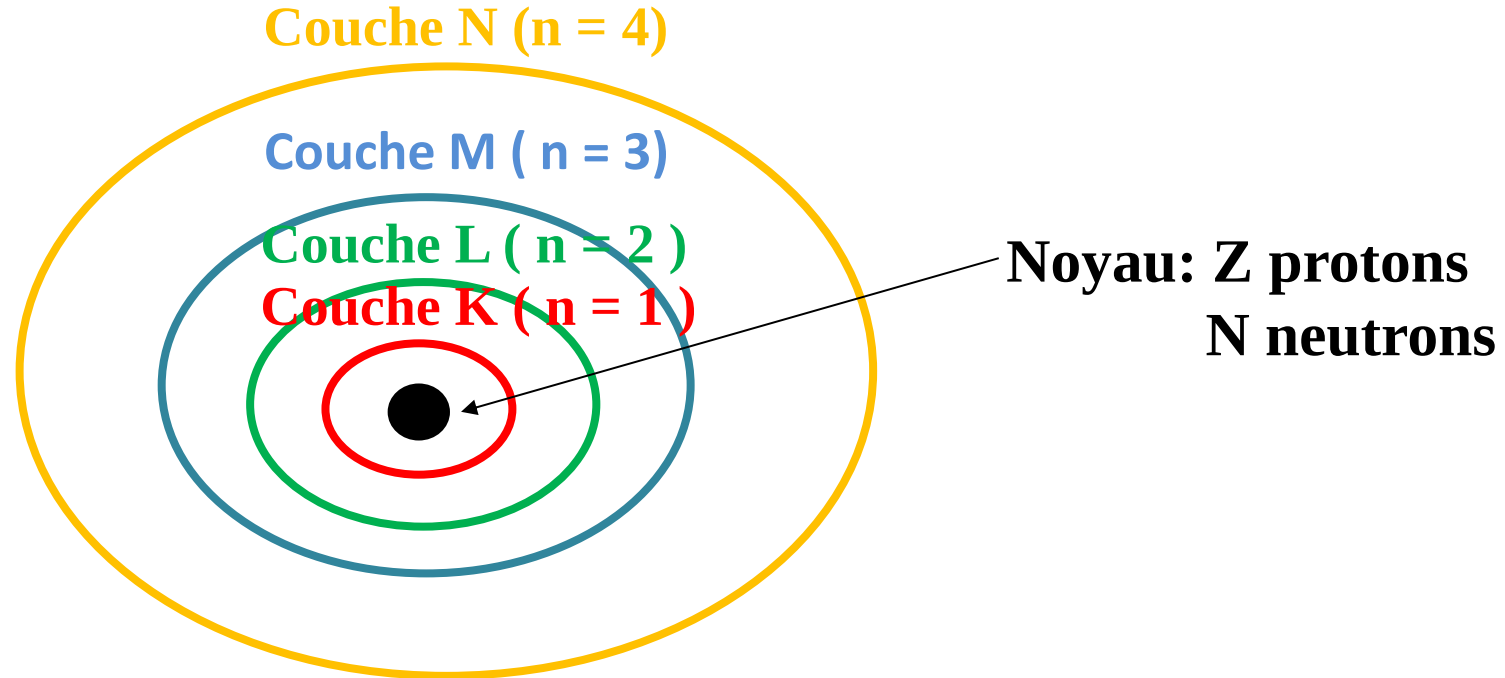
▪ Dans le cas de plusieurs électrons les calculs se font avec des approximations.

la résolution de l'équation de Schrödinger montre que la fonction d'onde dépend de quatre nombres appelés "**nombres quantiques**" qui caractérisent l'état d'un électron. Ces quatre nombres sont : **n , l , m_l et m_s** .

Les nombres quantiques

Nombre quantique principale n

Ce nombre (**$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$**) définit la couche quantique (énergie de l'électron). *On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de n .*



La couche **K (n=1)** peut contenir 2 électrons.

La couche **L (n=2)** peut contenir 8 électrons.

La couche **M (n=3)** peut contenir 18 électrons.

...

Chaque électron se situant sur chaque couche a une énergie bien spécifique.

Nombre quantique secondaire (ou azimutal) : l

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron.

Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n :

$$0 \leq l \leq n - 1$$

(soit n valeurs différentes)

La sous-couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu de la valeur numérique de l .

Valeur de l	0	1	2	3	4	5
Symbole de la sous – couche	s	p	d	f	g	h

Nombre quantique magnétique : m_l ou m

le nombre quantique tertiaire ou magnétique m_l , qui définit l'orientation de l'orbitale dans l'espace. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique secondaire l

$$-l \leq m \leq +l$$

(soit **$2l + 1$ valeurs différentes**)

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle  qui peut être associée à 0, 1 ou 2 électrons.

On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m .

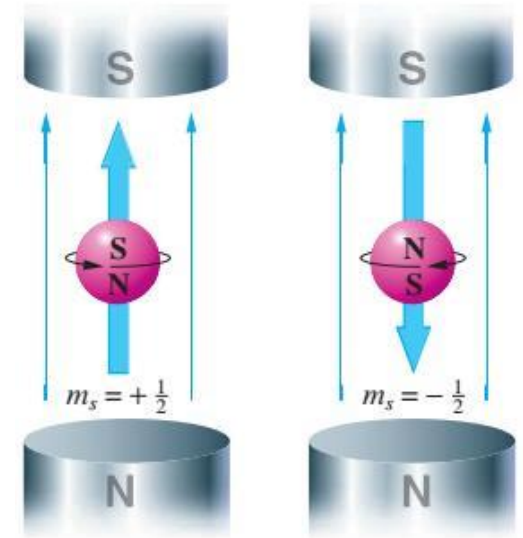
Nombre quantique de spin : m_s ou s

Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui même et peut prendre seulement deux valeurs différentes.

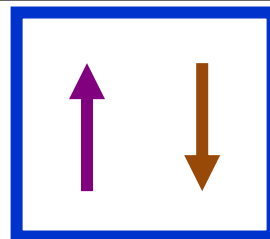
$$s = \pm 1/2$$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise :

- une flèche vers le haut ($\uparrow$) pour $s = +1/2$
- ou vers le bas ($\downarrow$) pour $s = -1/2$.



L'habitude veut que l'électron de spin $+1/2$ ($\uparrow$) soit placé à gauche et l'électron de spin $-1/2$ ($\downarrow$) à droite.

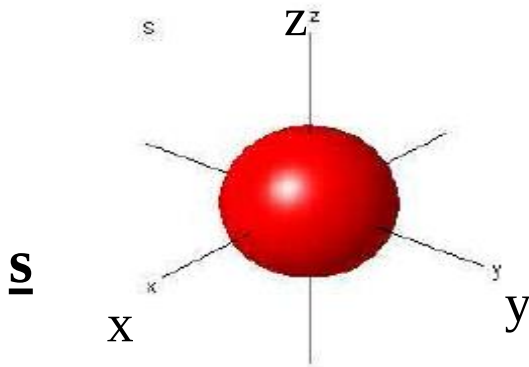


Représentation des Orbitales Atomiques (O.A): **aspect géométrique**

a) Orbitales s

Les orbitales s sont caractérisées par $l = 0$ et $m = 0$.

Toutes les orbitales s (ns) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.



L'**O.A. s** est représentée par une case quantique

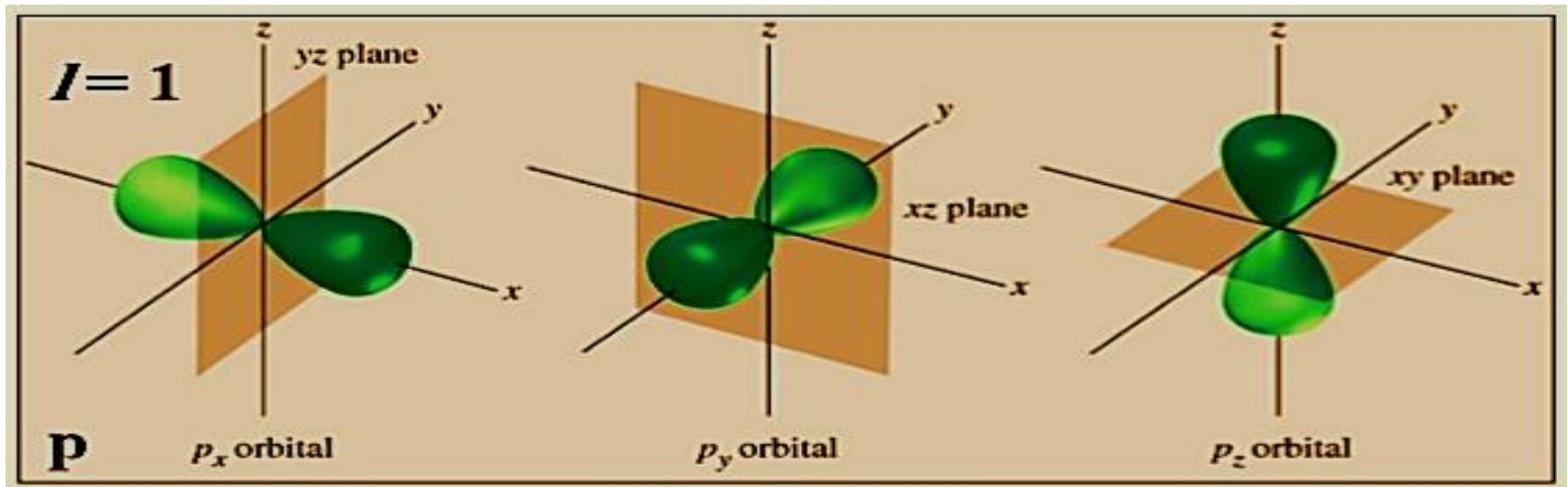


Orbitales p

Pour $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0$ ou $1 \Rightarrow 3$ orbitales p

On parle des orbitales p_x , p_y et p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.

Une orbitale **p** possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.



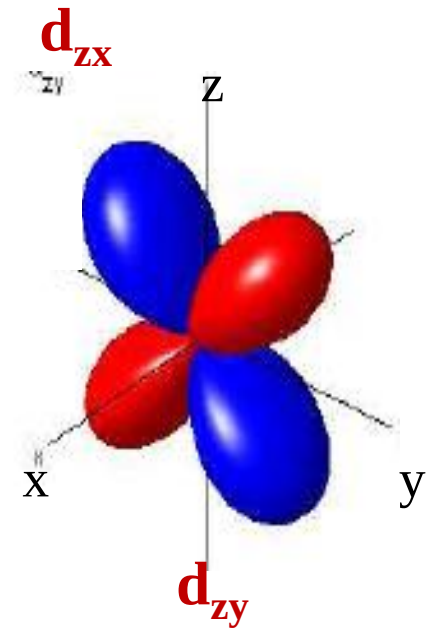
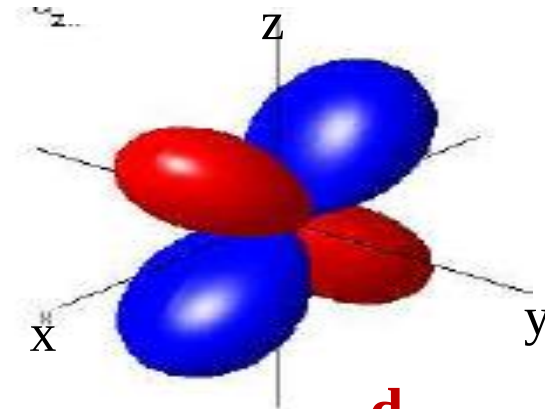
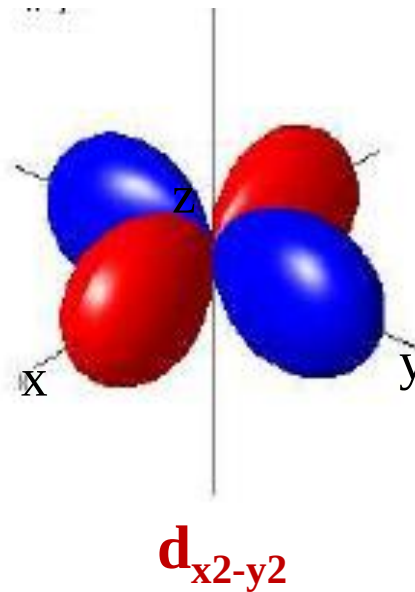
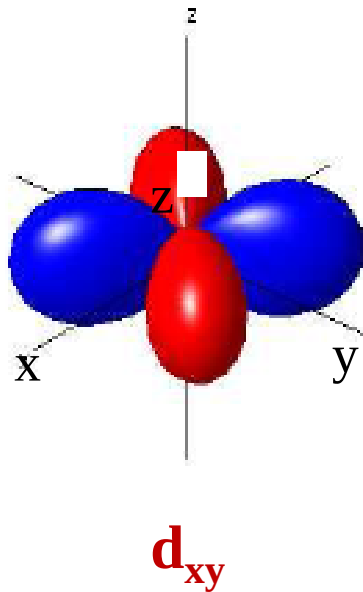
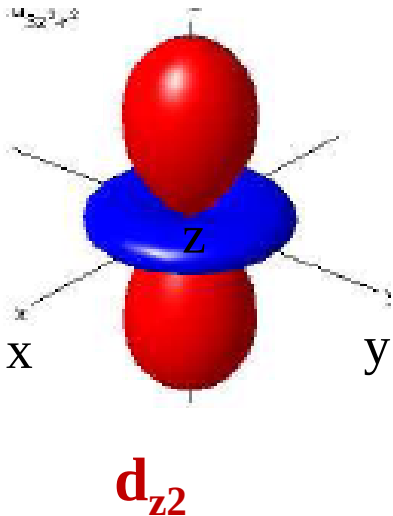
Les **O.A. p** qui possèdent la même énergie sont représentés par trois cases quantiques



Orbitales d

$$l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$

5 orbitales



Les **O.A. d** sont représentées par cinq cases quantiques

--	--	--	--	--

Nombres quantiques:

Nombres quantiques:

L'état d'un électron dans un atome peut être déterminé, par quatre paramètres appelés, nombres quantiques :

n

nombre quantique principal
le niveau d'énergie
(la couche)

1; 2; 3; 4.....

l

nombre quantique secondaire
sous-couches : s, p, d et f

$0 \leq l \leq n-1$

$l =$	0	1	2	3
$m =$	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3
n = 1	☐			
n = 2	☐	☐ ☐ ☐		
n = 3	☐	☐ ☐ ☐	☐ ☐ ☐ ☐ ☐	
n = 4	☐	☐ ☐ ☐ ☐	☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐	☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐
	s	p	d	f

nombre quantique magnétique
(Orientation de l'orbitale)

sens de rotation de l'électron
sur lui-même

$-l \leq m \leq +l$

$+1/2$ ou $-1/2$

$l =$	0	1	2	3
$m =$	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3
$n = 1$				
$n = 2$				
$n = 3$				
$n = 4$				
	s	p	d	f

Répartitions des électrons

Règle de KLECHKOWSKI

Cette règle de KLECHKOWSKI est un moyen pour se rappeler l'ordre de remplissage successif des orbitales par les électrons.

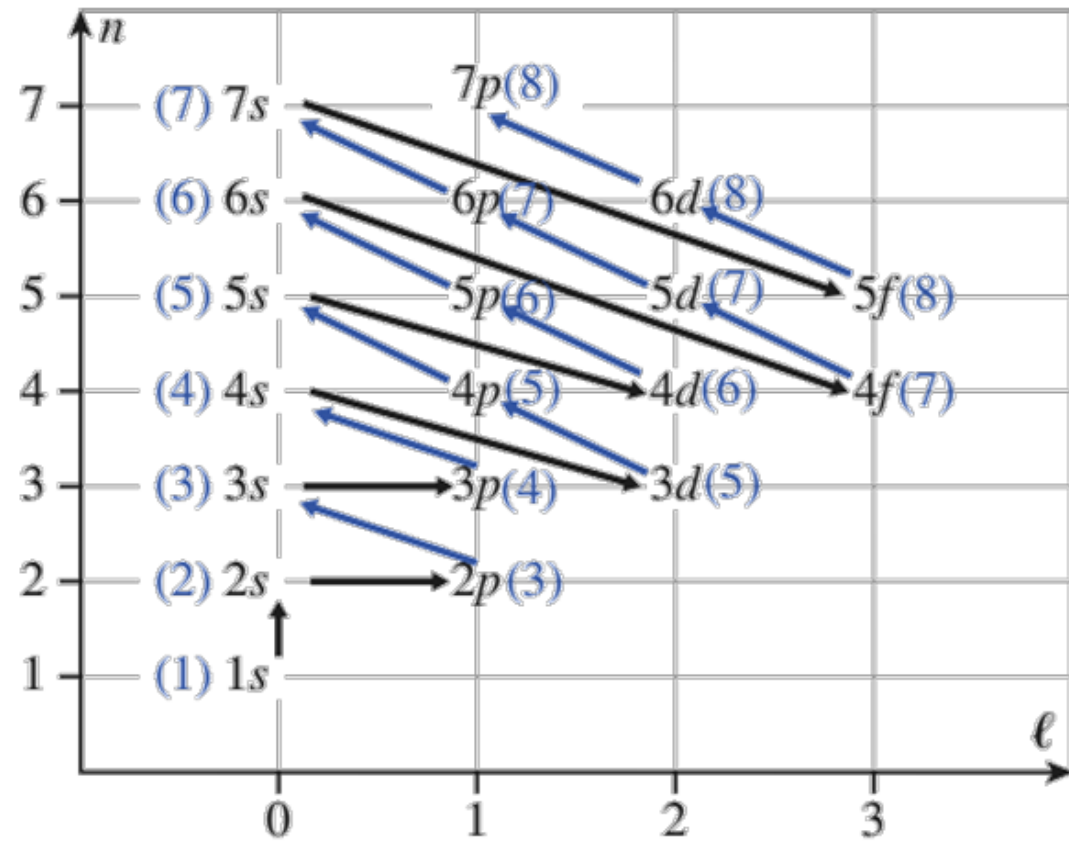
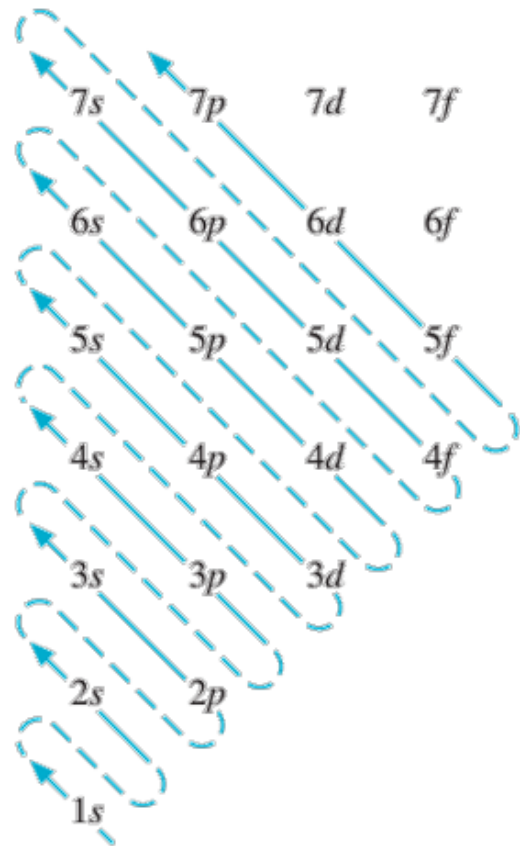
La règle de KLECHKOWSKI énonce que :

« Les sous-couches sont remplies de sorte que $n+l$ soit croissant »

De plus,

« En cas d'égalité, la sous-couche ayant le plus petit n est remplie en premier »

L'ordre de remplissage est donné par les diagonales successives :

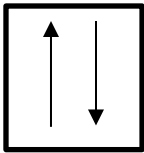


Principe d'exclusion de PAULI

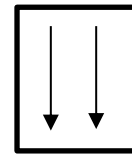
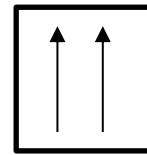
Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les mêmes valeurs des quatre nombres quantiques.

Conséquence :

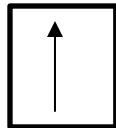
Une case ne peut être occupée au maximum que par deux électrons ayant des valeurs de s (spin) opposées (c-à-d : antiparallèles ou appariés).



Et **non pas**



- Une orbitale ne contenant qu'un seul électron, est dit électron **célibataire**.

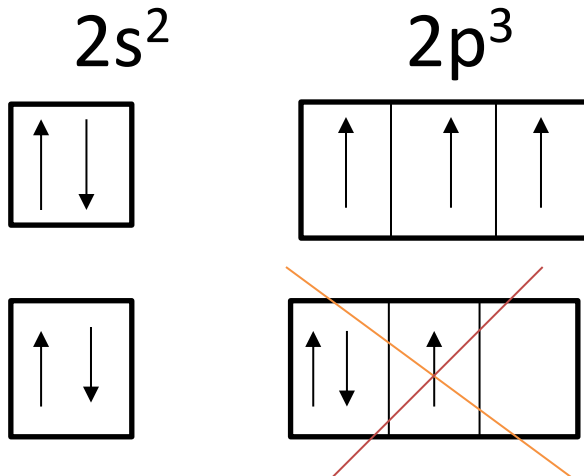


Règle de HUND

* A l'état fondamental les orbitales atomiques se remplissent par ordre **d'énergie croissante**.

* Toutes les cases d'une sous-couche doivent être occupées par un électron avant que l'une d'entre elle puisse être occupée par un second électron.

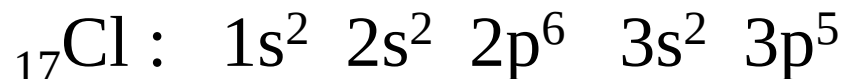
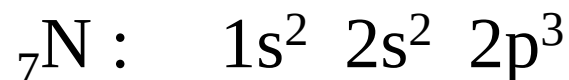
Exp :



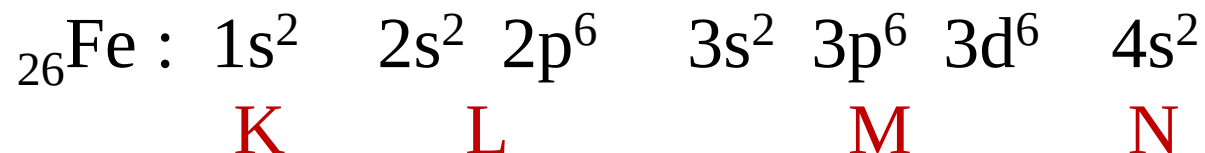
Configuration électronique

C'est la formule quantique donnant la répartition électronique des Z électrons, dans les différentes orbitales atomiques des couches et des sous couches en respectant les règles citées ci-dessus.

Exemples :



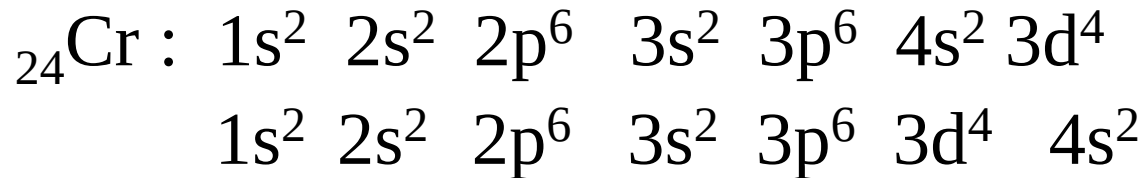
✓ Mais pour le Fe, il est préférable d'écrire:



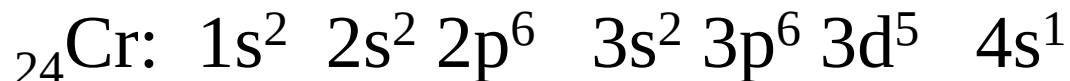
Il existe cependant 2 exceptions à cette règle :

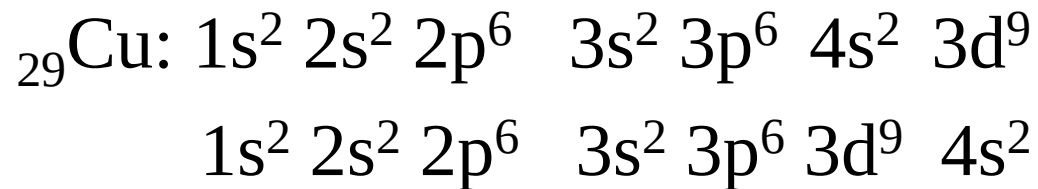
cas du Chrome et le Cuivre:

En effet, ceux-ci acquièrent une énergie électronique plus basse si leur orbitale 3d est remplie entièrement ou à moitié.



Plus **stable** sous cette forme :



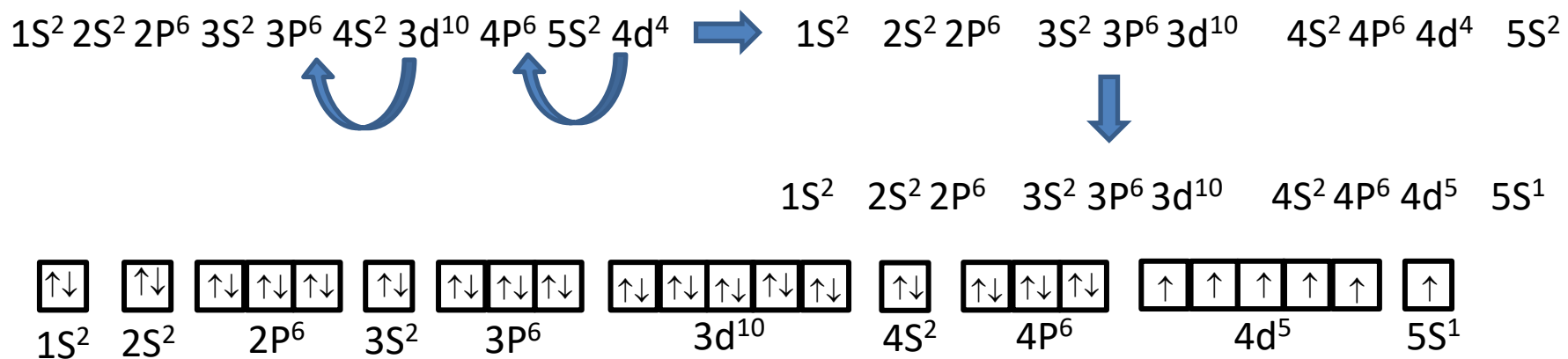


Plus **stable** sous cette forme:



Exp

$^{96}_{42}\text{Mo}$



Couche de valence et électrons de valence

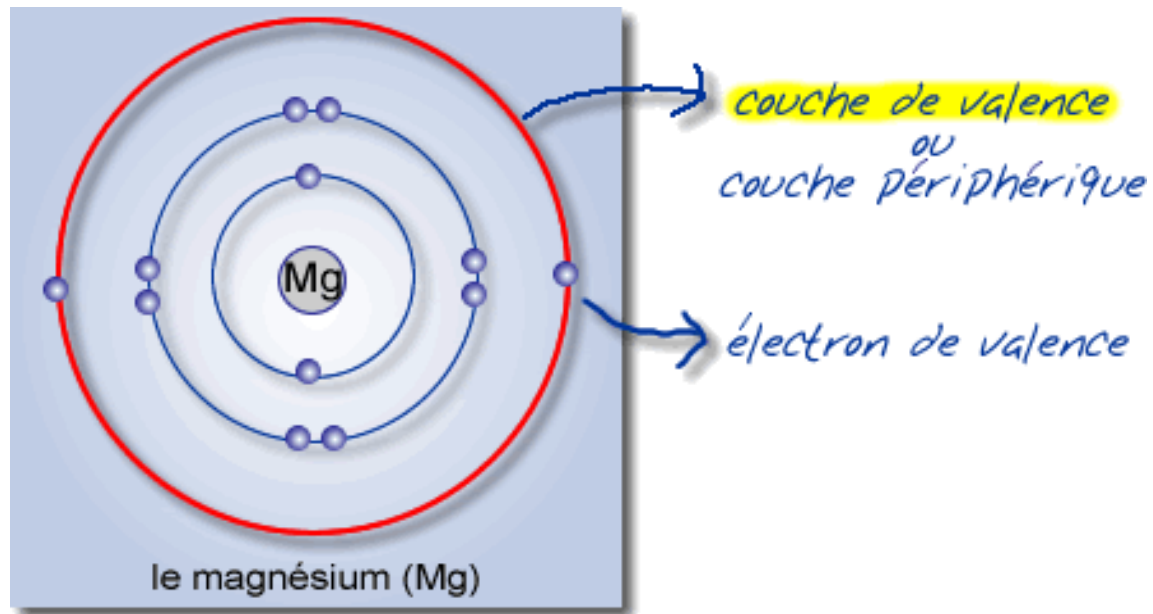
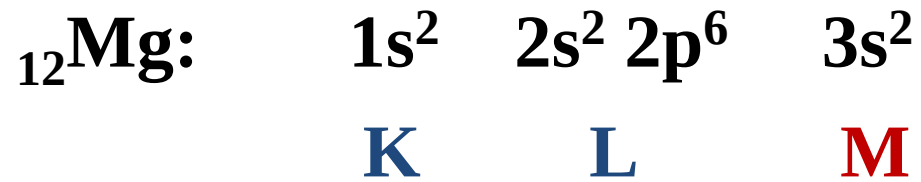
La couche de valence est la **couche électronique externe** : dite **périphérique**.

C'est la couche qui a la valeur du nombre quantique n la plus élevée.

Electrons de valence : **électrons dont le nombre quantique principal est le plus grand et ceux qui appartiennent à des sous couches en cours de remplissage.**

Ce sont des électrons qui se trouvent sur **la couche de valence** et qui sont susceptibles d'intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques entre différents atomes pour former une molécule.

Exp :



Configuration électronique des ions

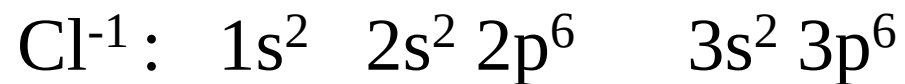
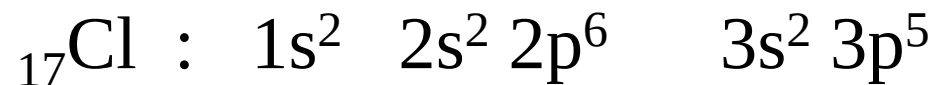
Cations

On enlève les électrons les moins liés à l'atome, autrement dit les plus énergétiques pour obtenir la configuration électronique du cation.

Exemple:



Anions



Représentation de LEWIS

Les électrons de la couche de valence sont les seuls mis en évidence dans la représentation de l'atome par **LEWIS**.

Au tour du symbole de l'atome, dans cette représentation:

- Les électrons célibataires sont notés par des points
- Les paires d'électrons (ou doublet d' e^-) par des traits

Représentation de LEWIS

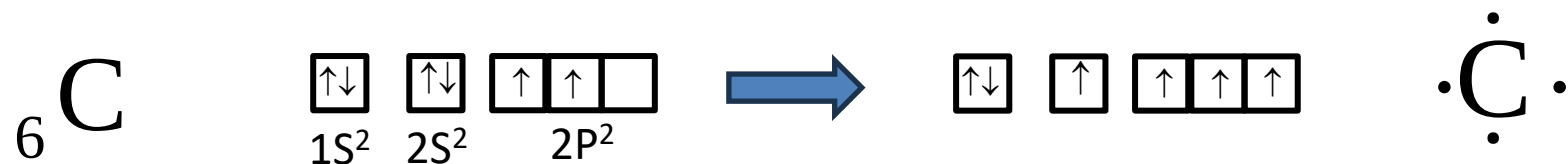
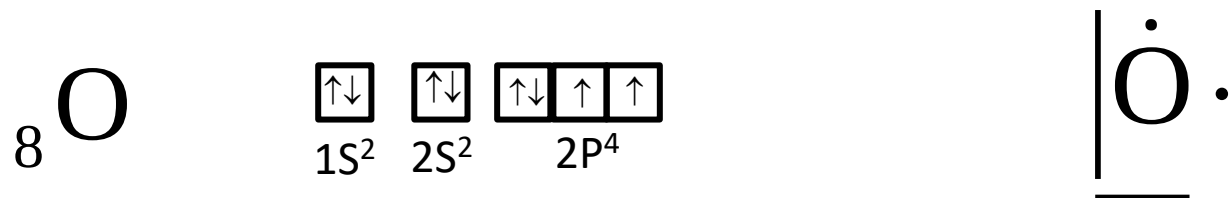
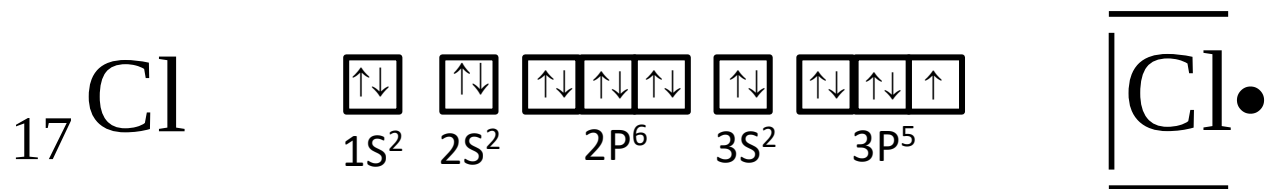


TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

Le **tableau périodique des éléments**, également appelé **table de Mendeleïev**, ou simplement **tableau périodique**, représente tous les éléments chimiques, classés par numéro atomique Z du plus petit au plus grand et organisés en fonction de leur configuration électronique et donc de leurs propriétés chimiques respectives.

Le tableau se compose :

- horizontalement de 7 lignes.
- Elles sont appelées **périodes** et correspondent aux différentes couches caractérisées par le nombre quantique principal **n**.

Les éléments d'une même période ont le même nombre quantique principal n de la couche de valence.

- verticalement de 18 colonnes.
- Elles sont appelées **familles** et regroupent des éléments qui ont des propriétés chimiques voisines.
- Le **numéro** de famille ou du **groupe** correspond au **nombre d'électrons de la couche de valence**.

Les éléments d'une même famille (même groupe) ont le même nombre d'électrons sur la couche de valence.

Familles

n: Périodes

Groupe A: Couche de valences ns ou ns np																		Groupe B: Couche de valences ns (n-1)d		18
I A	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A			
1 1,01 H Hydrogène	2 9,01 He Hélium											5 10,81 B Bore	6 12,01 C Carbone	7 14,01 N Azote	8 16,00 O Oxygène	9 19,00 F Fluor	10 20,18 Ne Néon			
3 6,94 Li Lithium	4 9,01 Be Béryllium											13 26,98 Al Aluminium	14 28,09 Si Silicium	15 30,97 P Phosphore	16 32,07 S Soufre	17 35,45 Cl Chlore	18 39,95 Ar Argon			
11 22,99 Na Sodium	12 24,31 Mg Magnésium	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 I B	12 II B	13 Aluminium	14 Germanium	15 Arsenic	16 Sélénium	17 Brome	18 Krypton			
19 39,10 K Potassium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,90 Ti Titane	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrome	25 54,94 Mn Manganèse	26 55,85 Fe Fer	27 58,93 Co Cobalt	28 58,71 Ni Nickel	29 63,55 Cu Cuivre	30 65,39 Zn Zinc	31 69,72 Ga Gallium	32 72,59 Ge Germanium	33 74,92 As Arsenic	34 78,96 Se Sélénium	35 79,90 Br Brome	36 83,80 Kr Krypton			
37 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirconium	41 92,91 Nb Niobium	42 95,94 Mo Molybdène	43 98,91 Tc Technétium	44 101,07 Ru Ruthénium	45 102,91 Rh Rhodium	46 106,40 Pd Palladium	47 107,87 Ag Argent	48 112,41 Cd Cadmium	49 114,82 In Indium	50 118,71 Sn Étain	51 121,75 Sb Antimoine	52 127,60 Te Tellure	53 126,90 I Iode	54 131,30 Xe Xénon			
55 132,91 Cs Césium	56 137,33 Ba Baryum	57 138,91 La Lanthane	72 178,49 Hf Hafnium	73 180,95 Ta Tantale	74 183,85 W Tungstène	75 186,21 Re Rhénium	76 190,20 Os Osmium	77 192,22 Ir Iridium	78 195,09 Pt Platine	79 196,97 Au Or	80 200,59 Hg Mercure	81 204,37 Tl Thallium	82 207,20 Pb Plomb	83 208,98 Bi Bismuth	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astate	86 (222) Rn Radon			
87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89 (227) Ac Actinium	104 (267) Rf Rutherfordium	105 (268) Db Dubnium	106 (270) Sg Seaborgium	107 (272) Bh Bohrium	108 (270) Hs Hassium	109 (276) Mt Meitnerium	110 (281) Ds Darmstadtium	111 (280) Rg Roentgenium	112 (285) Cn Copernicium	113 (284) Nh Nihonium	114 (289) Fl Flerovium	115 (288) Mc Moscovium	116 (293) Lv Livermorium	117 (292) Ts Tennessee	118 (294) Og Oganesson			
		58 140,12 Ce Cérium	59 140,91 Pr Praséodyme	60 144,24 Nd Néodyme	61 (145) Pm Prométhium	62 150,36 Sm Samarium	63 151,96 Eu Europium	64 157,25 Gd Gadolinium	65 158,93 Tb Terbium	66 162,50 Dy Dysprosium	67 164,93 Ho Holmium	68 167,26 Er Erbium	69 168,93 Tm Thulium	70 173,05 Yb Ytterbium	71 174,97 Lu Lutécium					
		90 232,04 Th Thorium	91 231,04 Pa Protactinium	92 238,03 U Uranium	93 (237) Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Américium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkélium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendélévium	102 (259) No Nobélium	103 (262) Lr Lawrencium					

Li Métaux
B Métalloïdes
H Non-métaux
Gaz
Liquides
Solides
Solides synthétiques

LES FAMILLES

Numéro du groupe	Couche externe	Nom de la famille
Groupe IA	ns^1 (1 électron)	Famille des Alcalins
Groupe IIA	ns^2 (2 électrons)	Famille des Alcalino-terreux
Groupe IIIA	$ns^2 np^1$ (3 électrons)	Famille du Bore « Terreux »
Groupe IVA	$ns^2 np^2$ (4 électrons)	Famille du Carbone « Carbonides »
Groupe VA	$ns^2 np^3$ (5 électrons)	Famille de l'Azote « Pnictogènes »
Groupe VIA	$ns^2 np^4$ (6 électrons)	Famille de l'Oxygène « Chalcogènes »
Groupe VIIA	$ns^2 np^5$ (7 électrons)	Famille des Halogènes
Groupe VIIIA	$ns^2 np^6$ (8 électrons)	Les gaz nobles

Alors que les groupes numérotés **IB** jusqu'au **VIIIB** rassemblent :

♣ les éléments de transition :

« remplissage de la sous-couche **d** incomplète »

♣ les lanthanides et les actinides :

« remplissage de la sous-couche **f** incomplète »

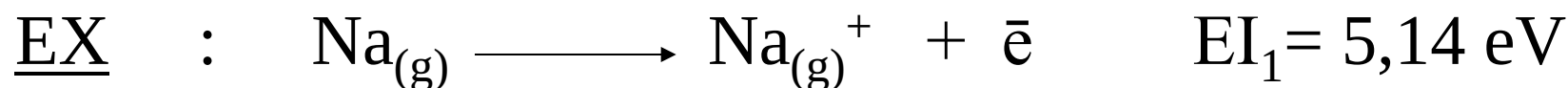
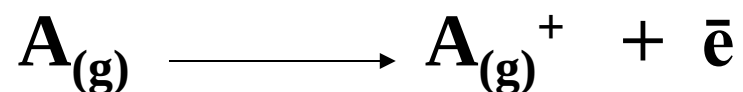
PROPRIETES PERIODIQUES DES ELEMENTS

A/ ENERGIE D'IONISATION

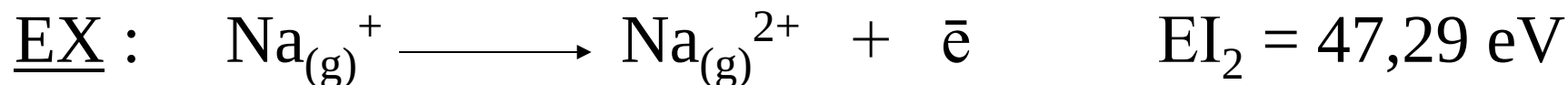
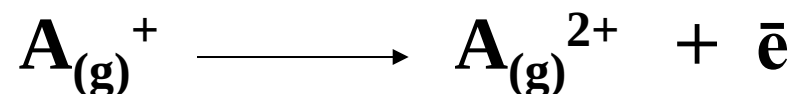
Energie d'ionisation (EI) ou potentiel d'ionisation (PI) est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron de sa couche de valence à l'état gazeux et former un ion positif.

- ❖ L'énergie d'ionisation s'exprime en électron-volts ou en joules ($1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$).
- ❖ C'est une **grandeur** qui est toujours **positive**.

La réaction de première ionisation de l'atome **A** s'écrit :



La réaction de deuxième ionisation de l'atome **A** s'écrit :



ENERGIE D'IONISATION

Energie d'ionisation (EI) ou potentiel d'ionisation (PI) est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron de sa couche de valence et former un ion positif.

Variation de EI dans le tableau périodique

Effet
distance

Dans une colonne de haut en bas, EI diminue :

$z \nearrow \Rightarrow$ nombre de couches $\nearrow$

$\Downarrow$

distance noyau- $\bar{e}$ périphérique $\nearrow \Leftarrow$ rayon $\nearrow$

$\Rightarrow$ Force d'attraction noyau- $\bar{e}$ périphérique diminue:
 $\bar{e}$ de plus en plus libre
Energie d'ionisation diminue

effet charge

Dans une période de gauche à droite, EI augmente :

Nombre quantique principal n est le même

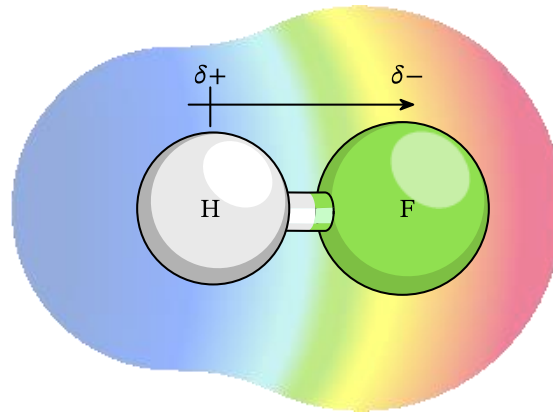
$z \nearrow \Rightarrow$ nombre de charges positives augmente dans le noyau

distance noyau- $\bar{e}$ périphérique $\searrow \Leftarrow$ rayon $\searrow$

$\Rightarrow$ Force d'attraction noyau- $\bar{e}$ périphérique augmente:
Energie d'ionisation augmente

ELECTRONEGATIVITE

Electronégativité (EN) d'un élément est sa **capacité à attirer les électrons** lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément.



Dans le tableau périodique, l'électronégativité augmente de gauche à droite le long d'une période et de bas en haut le long d'une famille.

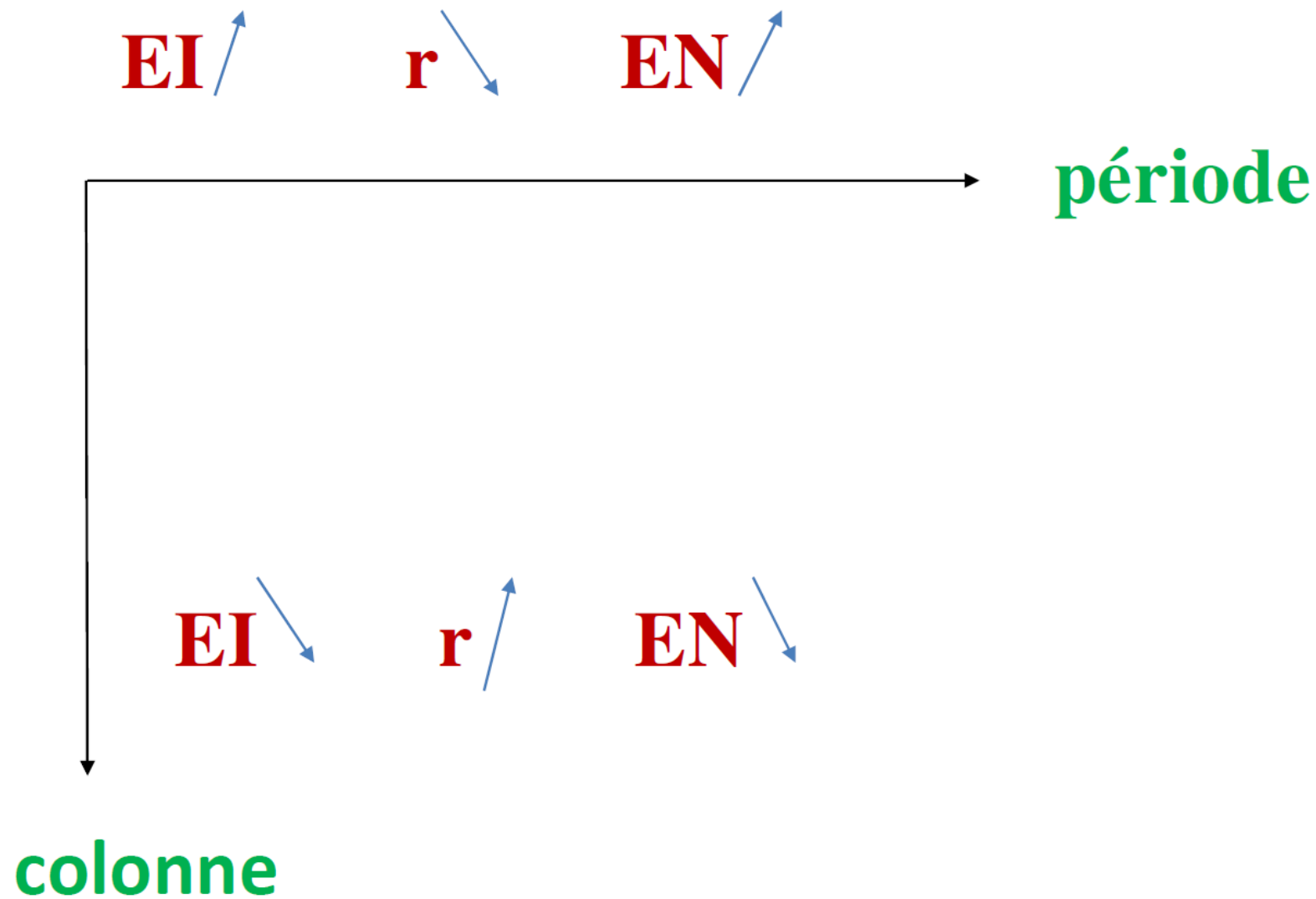


TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

Rayon atomique décroît → Énergie d'ionisation s'accroît → Électronégativité s'accroît →

Familles

The image displays a periodic table of elements with French labels. Key features include:

- Vertical Axis:** A black arrow on the left points downwards, labeled **n: Périodes** (Periods).
- Horizontal Axis:** At the top, two labels define the valence shell configuration for groups:
 - Groupe A: Couche de valences ns ou ns np** (Groups A: Valence shell ns or ns np)
 - Groupe B: Couche de valences ns (n-1)d** (Groups B: Valence shell ns (n-1)d)
- Element Annotations:** The first element, Hydrogen (H), is highlighted in yellow. Labels point to its:
 - Nom de l'élément:** Hydrogène
 - Numéro atomique:** 1
 - Masse atomique:** 1,01
 - Symbole chimique:** H
- Group Labels:** Groups are labeled with Roman numerals and letters (e.g., I A, II A, III B, IV B, V B, VI B, VII B, VIII B, I B, II B).
- Element Data:** Each element box contains its symbol, name, atomic number, and atomic mass.
- Color Coding:** Elements are color-coded by groups: Group 1 (yellow), Groups 2-10 (green), Groups 11-12 (blue), Groups 13-18 (orange), and the f-block (red).

Li Métaux
 B Métalloïdes
 H Non-métaux
 Gaz
 Liquides
 Solides
 Solides synthétiques

AFFINITE ELECTRONIQUE

Affinité électronique (AE) est l'énergie libérée par un atome qui capte un électron.

- L'AE d'un atome est positive si l'ion négatif formé est moins stable que l'atome.
- L'AE d'un atome est négative si l'ion négatif formé est plus stable que l'atome et possède

la structure des gaz rares le plus proc

EX:



LES BIOELEMENTS

Les **bioéléments** ou **des éléments biogènes** sont des éléments chimiques présents chez les êtres humains .

Éléments principaux

- ✓ Les éléments les plus abondants dans la matière vivante ou bioéléments primaires sont :
carbone **C** ; hydrogène **H** ; oxygène **O** ; azote **N** ;
phosphore **P** ; soufre **S**

- ✓ Ils représentent plus de 90% de la matière vivante
- ✓ Ces bioéléments sont des éléments essentiels pour former les biomolécules (glucides, lipides, protéines acides nucléiques).
- ✓ D'autres apparaissent sous forme d'ions :



Oligo-éléments

Ce sont des éléments indispensables au bon fonctionnement de notre organisme.

Ils sont présents en **faible quantité** ou à l'état de **traces**.

Fe, Cu, Zn, Mn, Co, I, V, Ni, Cr, F, Se, Si, Sn, Mo, B, Al

Exercice

1- Définir les quatre nombres quantiques.

2- Pour les éléments chimiques suivants :

${}_6\text{C}$; ${}_7\text{N}$; ${}_8\text{O}$; ${}_{12}\text{Mg}$; ${}_{15}\text{P}$; ${}_{20}\text{Ca}$; ${}_{26}\text{Fe}$; ${}_{29}\text{Cu}$; ${}_{47}\text{Ag}$; ${}_{53}\text{I}$; ${}_{54}\text{Xe}$

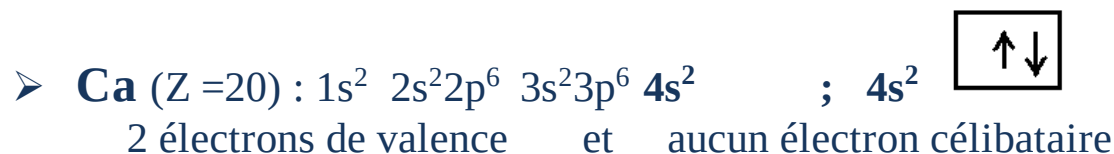
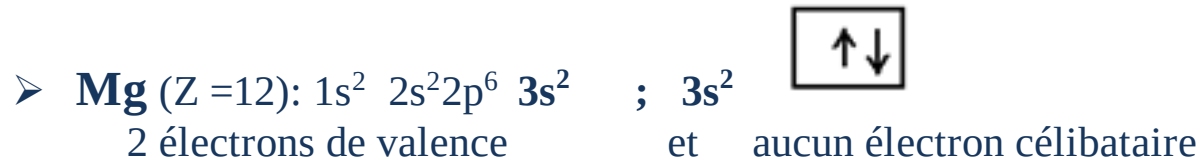
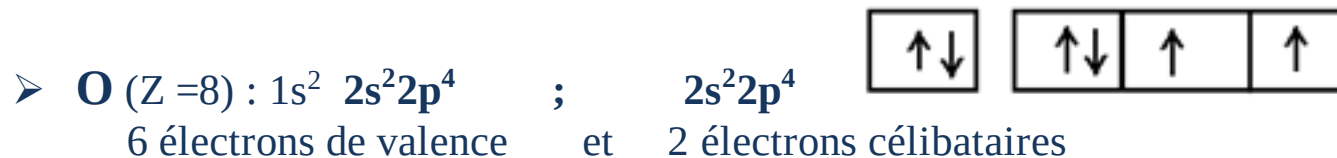
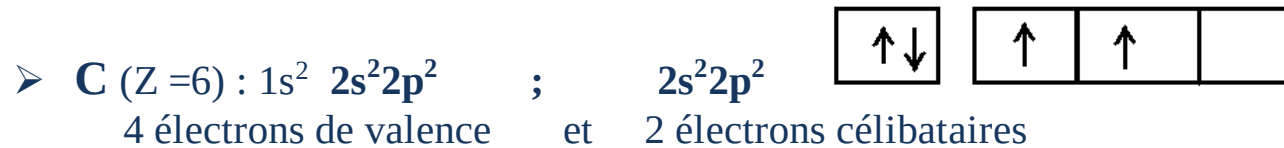
- ✓ écrire la configuration électronique à l'état fondamental.
- ✓ déterminer le nombre d'électrons de valence.
- ✓ préciser le nombre d'électrons célibataires.
- ✓ Parmi ces éléments quels sont ceux qui ont les mêmes propriétés chimiques? Justifier votre réponse

3- En déduire la configuration des ions suivants : O^{2-} ; Mg^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} et Ag^{+}

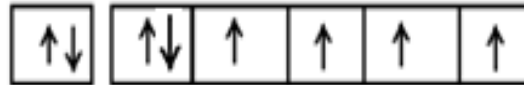
1- L'état d'un électron est complètement défini par l'ensemble de ses quatre nombres quantiques :

- **n** : nombre quantique principale ($n \geq 1$; $n = 1, 2, 3, \dots$). Il définit le niveau d'énergie et la taille de l'orbitale atomique.
- **ℓ** : nombre quantique secondaire ($0 \leq \ell \leq n-1$) : il détermine le sous niveau d'énergie (sous couche) et la forme générale de l'orbitale atomique.
 $\ell = 0$ (O.A : s) ; $\ell = 1$ (O.A : p) ; $\ell = 2$ (O.A : d) ; $\ell = 3$ (O.A : f)
- **m_ℓ** : nombre quantique magnétique ($-\ell \leq m_{\ell} \leq +\ell$) : il définit les différentes orientations des orbitales atomiques dans l'espace.
 $\ell = 0$, **m_ℓ** = 0 , une orbitale **ns**
 $\ell = 1$, **m_ℓ** = -1, 0 et 1, 3 OA **np** (px, py, pz)
 $\ell = 2$, **m_ℓ** = -2, -1, 0 , 1 et 2 , 5 OA **nd**
- **m_s** : Le nombre quantique (magnétique) de spin : **m_s** = +1/2 ou -1/2

2 Les configurations électroniques des éléments suivants (état fondamental):

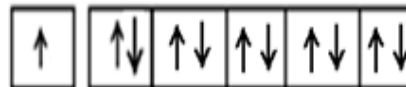


➤ **Fe** (Z =26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$; $4s^2 3d^6$



8 électrons de valence et 4 électrons célibataires

➤ **Cu** (Z =29) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$; $4s^2 3d^9$ (Anomalie)



$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$; $4s^1 3d^{10}$

11 électrons sur la couche valence et **1** électron célibataire

➤ **Ag** (Z = 47) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$; (Anomalie)



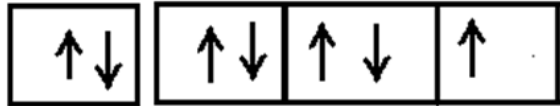
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$; $5s^1 4d^{10}$



11 électrons sur la couche valence et **1** électron célibataire

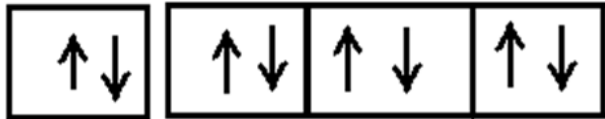
Une sous couche **d** à moitié remplie (5 *électrons*) ou complètement remplie (10 *électrons*) est très stable : stabilisation par un transfert d'électron.

➤ **I** ($Z = 53$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$; $5s^2 5p^5$



7 électrons de valence et 1 électron célibataire

➤ **Xe** ($Z = 54$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$; $5s^2 5p^6$



Gaz rare : la couche externe est saturée ($ns^2 np^6$)

Les atomes des éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence ; ces éléments constituent une famille chimique et ont des propriétés chimiques voisines.

3 La configuration électronique de chaque ion est :



Chapitre II

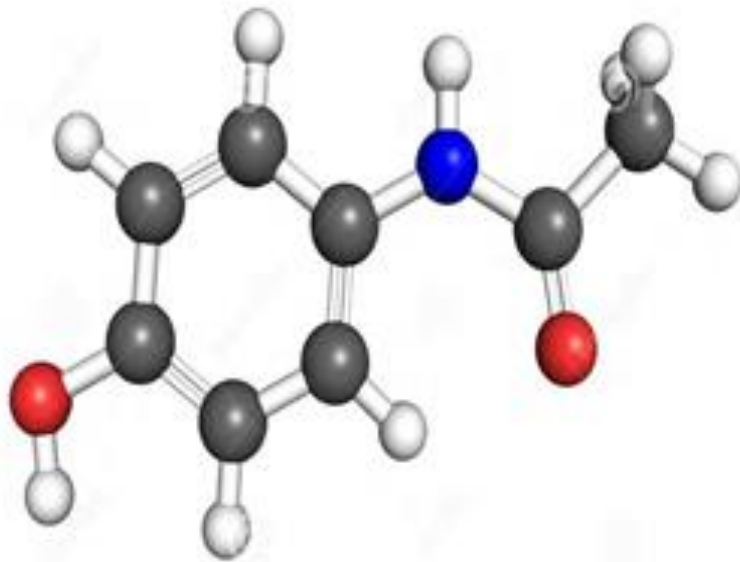
liaison chimique

Introduction

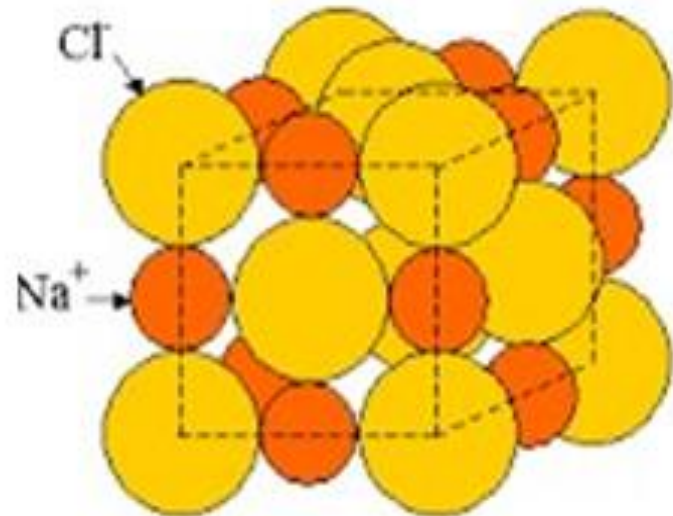
- ✓ Dans l'univers tous les corps tendent à acquérir un état de stabilité maximale. Les atomes n'en font pas exception : ils acquièrent cette stabilité par formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes en donnant des édifices appelés molécules plus stables. Les liens qui unissent les atomes portent le nom de liaisons chimiques.
- ✓ Ces liaisons se forment par l'intermédiaire des électrons de valence. Leur nature dépend essentiellement de l'électronégativité des atomes.

Types de liaisons

Les liaisons chimiques sont des **interactions attractives interatomiques** qui assurent la **cohésion** des atomes dans une **molécule** ou des ions dans un **cristal ionique**.



PARACÉTAMOL



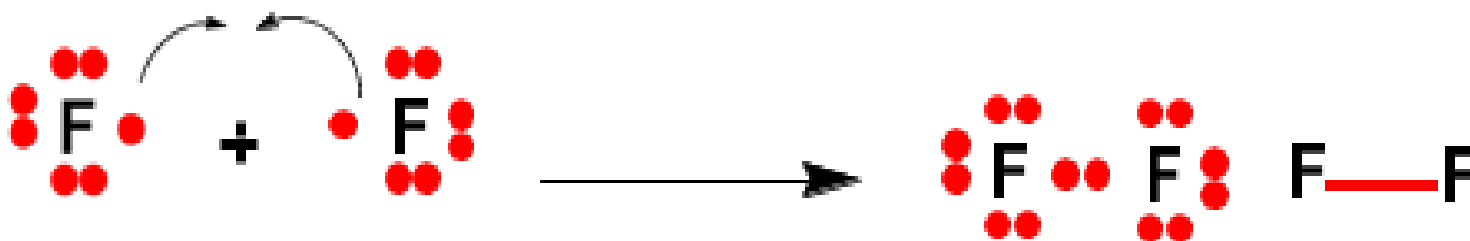
Liaison covalente:

□ Liaison covalente simple parfaite(non polarisée) :

C'est la mise en commun d'électron entre deux atomes identiques ($\Delta\chi=0$).



Exemple: Molécule de difluor F_2

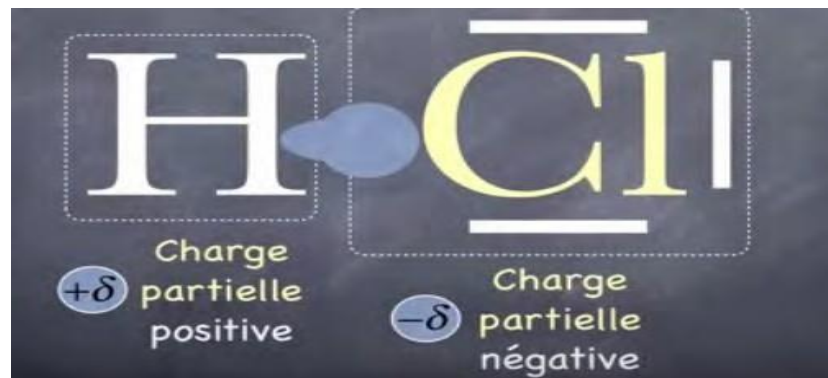
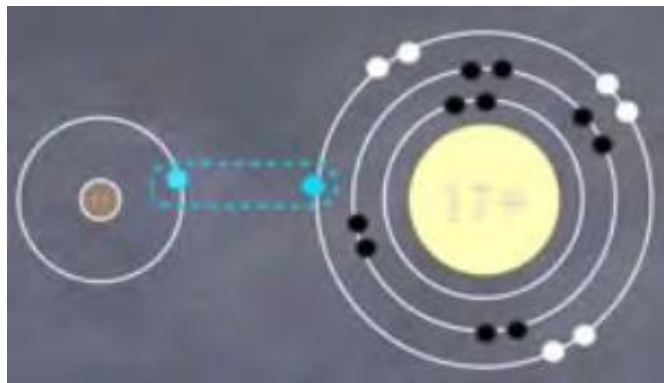


Liaison covalente simple polarisée :

dite aussi **liaison polaire** c'est la mise en commun d'électron de valence entre deux atomes A et B d'électronégativités ($\Delta\chi < 1,7$).



Exemple : Molécule de chlorure d'hydrogène (**HCl**) : H ($\chi = 2,20$) ; Cl ($\chi = 3,16$) $\Rightarrow \Delta\chi = (3,16 - 2,20) = 0,96 < 1,7$ *Donc une liaison covalente polaire*



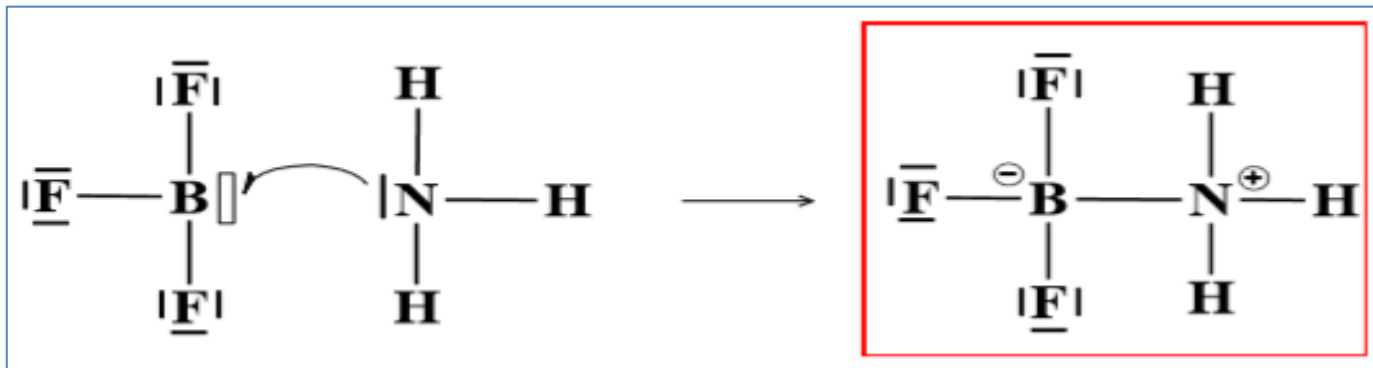
Liaison covalente dative :

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique :



Symbole : Flèche du donneur vers l'accepteur OU tiret avec des charges formelles. L'usage actuel est d'utiliser le symbolisme :A — B

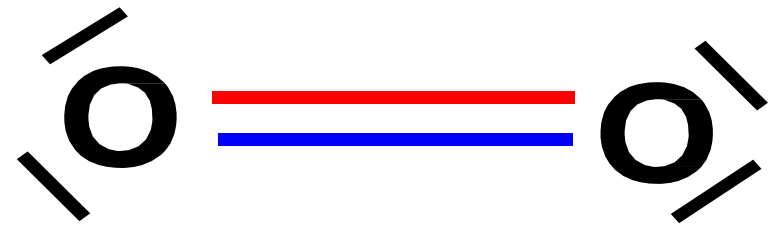
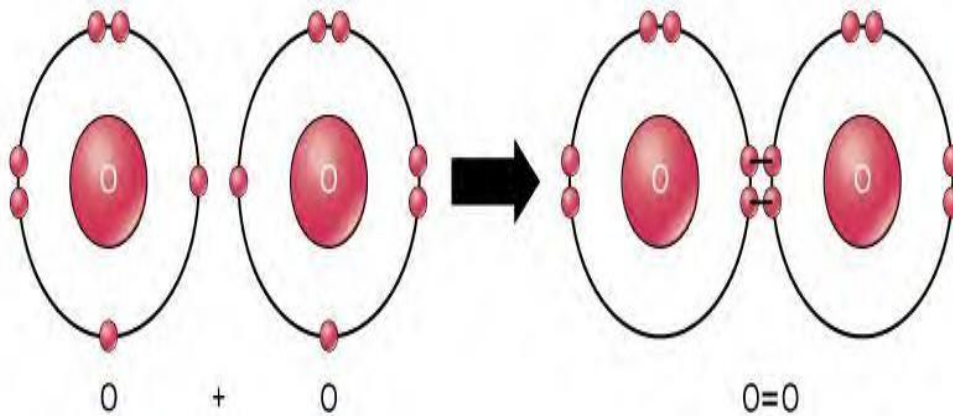
Exemple: la liaison entre le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3



Liaison covalente multiple

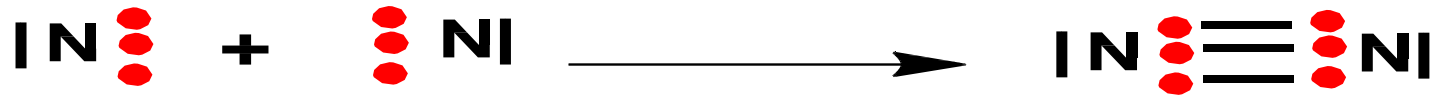
Lorsqu'une liaison entre deux atomes **faisant intervenir plus d'une paire d'électrons**. On parle de liaison covalente **double ou triple**.

Exemple: Molécule de **dioxygène O_2**

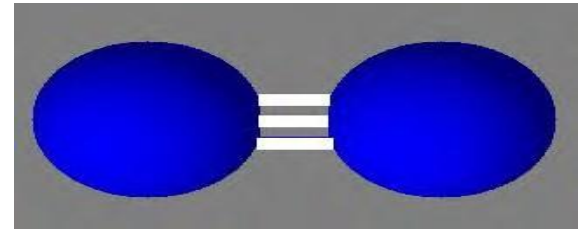
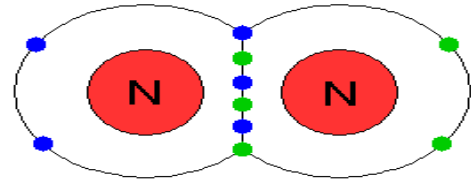
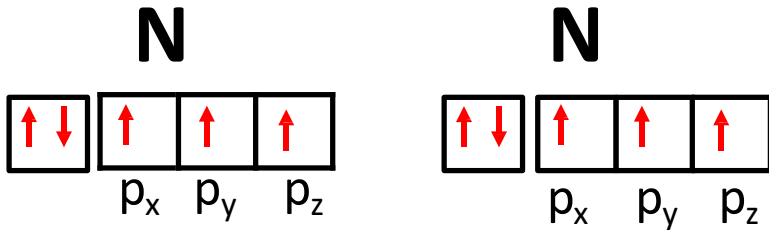


**formation
d'une double liaison**

Exemple: Molécule de **diazote**



N $Z=7$ $1s^2 2s^2 2p^3$



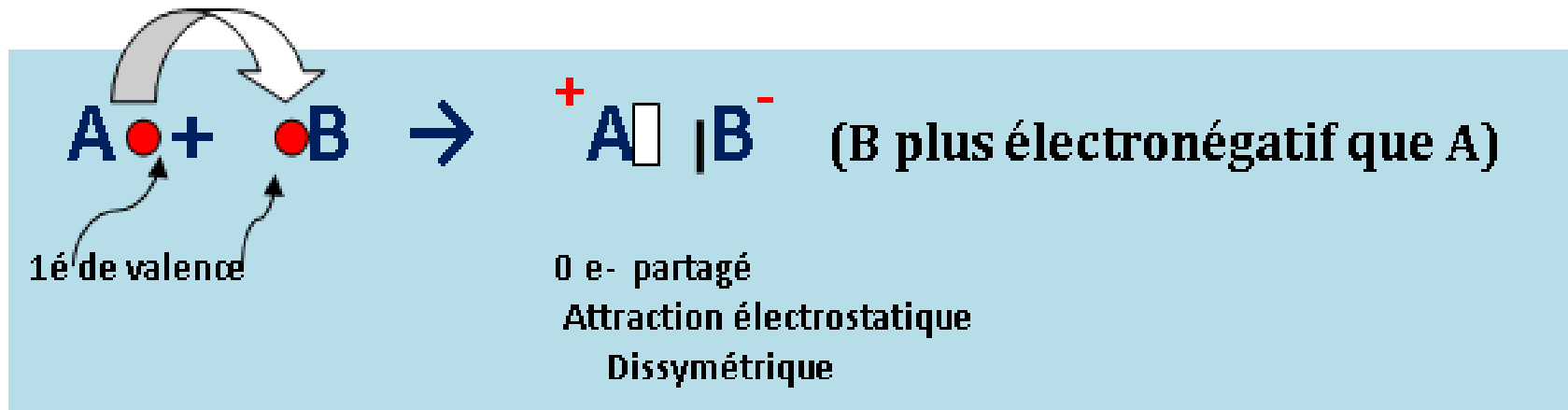
Formation d'une triple liaison

N.B.: Plus le nombre de liaisons entre deux atomes augmente, plus la longueur de liaison est réduite, et plus l'énergie de dissociation de la liaison est importante.

Liaison ionique

C'est le transfert **complet d'électron (sans partage)** entre deux atomes **A et B** ayant des électronégativités très différentes.

La différence d'électronégativité entre deux atomes engagés dans une liaison ionique est supérieure à 1,7 : $\Delta\chi > 1,7$



Les **halogénures de métaux alcalins** (**NaCl, NaF, KCl...**) constituent les exemples types de **liaisons ioniques** .

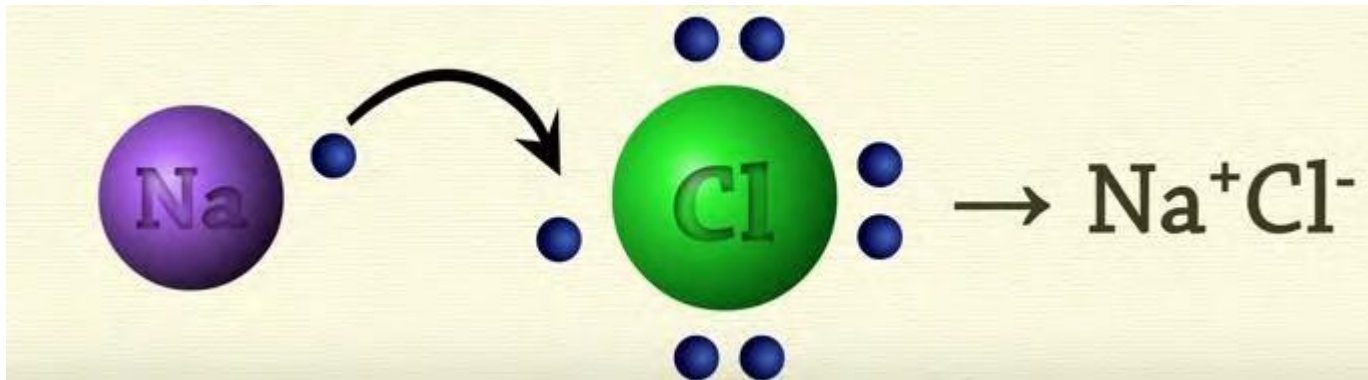
Liaison ionique

Exemple : Molécule de chlorure de sodium (**NaCl**)

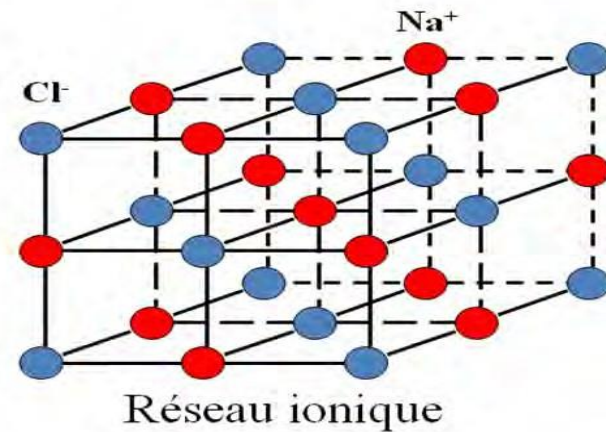
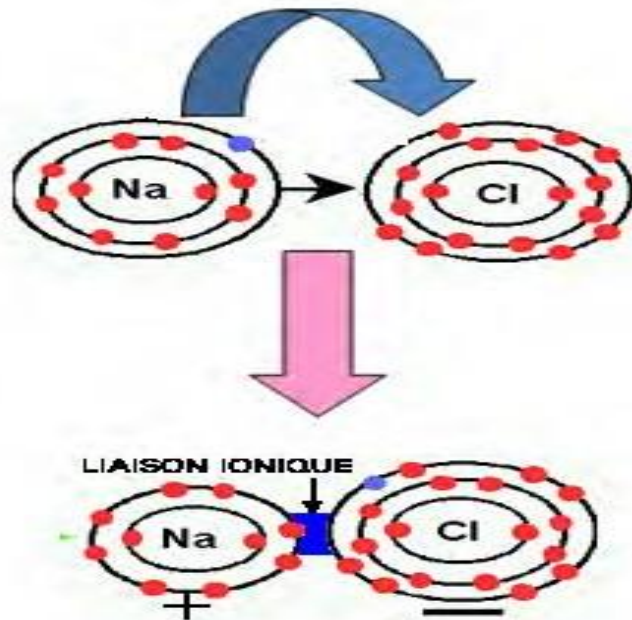
Calcul de la différence d'électronégativité

$$\text{Na} (\chi=0,93) \quad \text{et} \quad \text{Cl} (\chi=3,16) \quad \Rightarrow \Delta\chi = (3,16-0,93) = 2,23 > 1,7$$

Donc c'est **une liaison ionique** avec la formation de deux ions:



L'élément le moins électronégatif **Na cède un de ses électrons** à l'élément **le plus électronégatif le Cl**. Le premier devient chargé positivement et le deuxième devient chargé négativement



N.B : Dans cette liaison, les ions formés s'organisent à l'état solide sous forme de cristal ionique .

Schéma Récapitulatif

Liaison covalente
non polarisée

$(\Delta\chi < 0,4)$

Liaison covalente
polarisée

$(0,4 < \Delta\chi < 1,7)$

Liaison ionique

$(\Delta\chi > 1,7)$

Différence d'électronégativité croissante

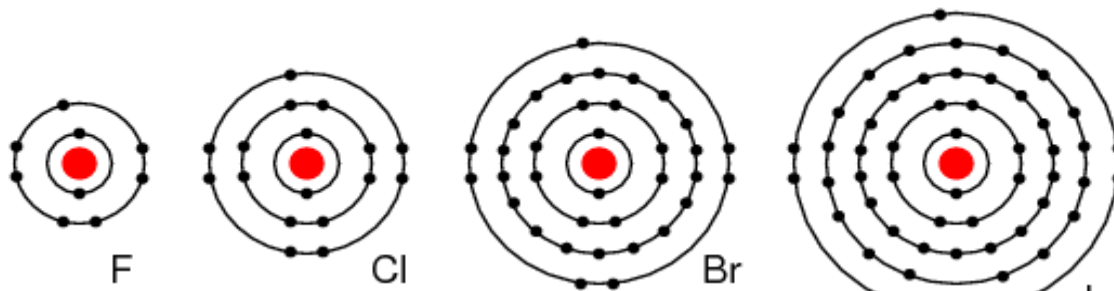


Modèle de de Lewis.

Lewis propose l'utilisation **des schémas simples** pour représenter les atomes et les molécules:

Énoncé n°1 :

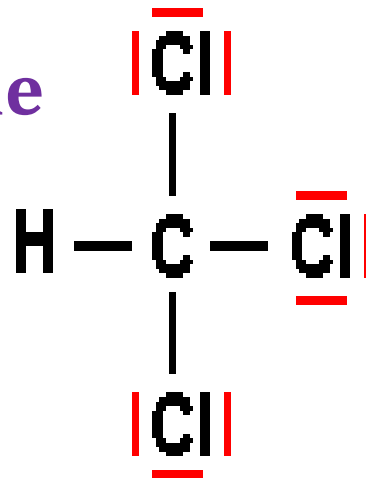
Le modèle de Lewis ne s'intéresse qu'aux électrons périphériques c'est-à-dire les **électrons de valence** de **la dernière couche électronique** des atomes. Ces électrons jouent **un rôle fondamental dans la formation des liaisons chimiques.**



Enoncé n°2 : Dans une molécule, les atomes sont liés par des liaisons chimiques **covalentes**.

- Tous les électrons sont groupés par **paires d'électrons**;
- Un **doublet d'électrons** est représenté par **un trait " — "**;
- Une paire d'électrons engagée dans une liaison chimique covalente, c'est un **doublet liant**, sinon, c'est un **doublet non liant**;

Molécule de chloroforme



— doublet non liant
— doublet liant

Règle de l'octet:

Les atomes engagés dans une ou plusieurs liaisons **cherchent à acquérir la configuration électronique (ns^2np^6) du gaz rare** qui le suit dans la classification périodique. C'est-à-dire que les atomes se combinent de façon à ce que leur **couche externe contient 8 électrons**.

remarque: Valable seulement pour la deuxième période.

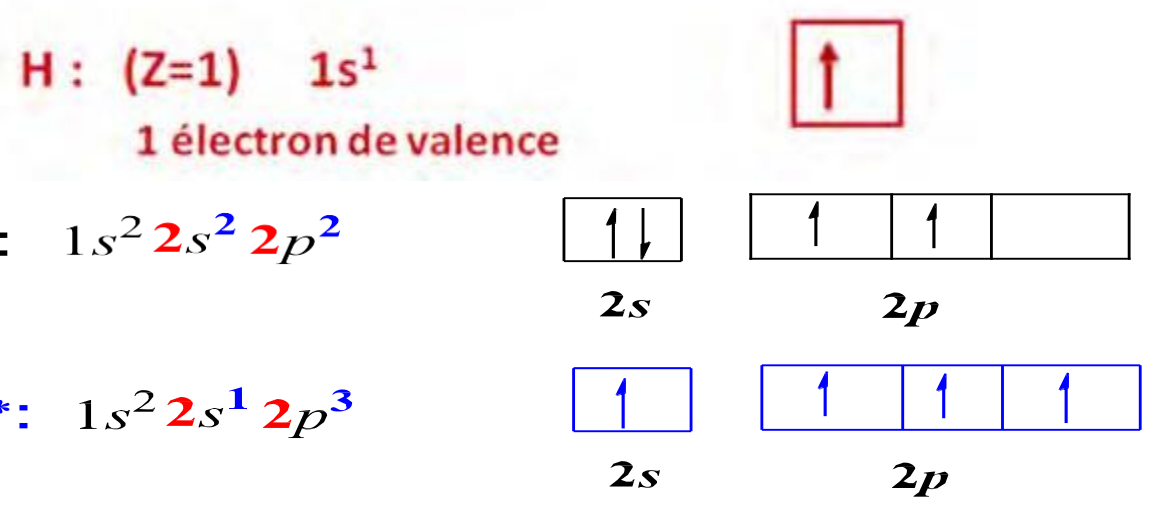
« L'octet est le maximum d'électrons pouvant entourer un élément de la deuxième période, mais ce maximum peut ne pas être obtenu »

Soit **X** le nombre de liaison et **N_v** le nombre d'électron de valence, donc **$x = 8 - N_v$**

Exemples :

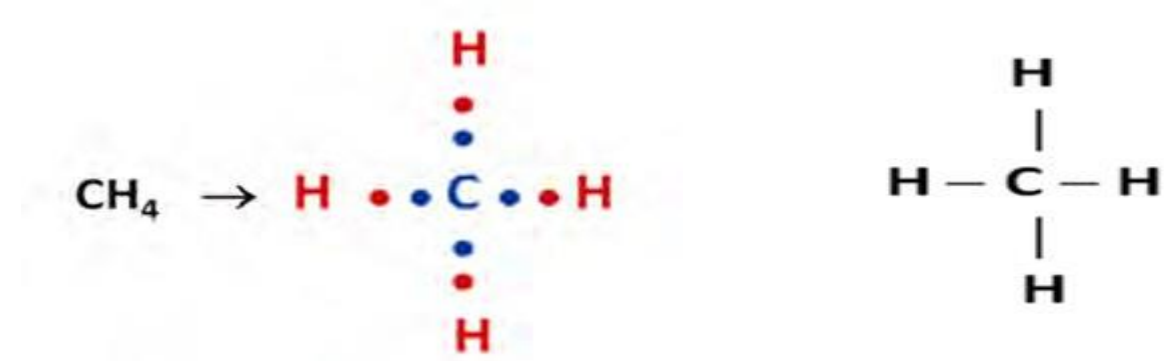
- ✓ ${}_7\text{N} :$ $N_v = 5 \rightarrow x = 3 \text{ liaisons}$
- ✓ ${}_6\text{C} :$ $N_v = 4 \rightarrow x = 4 \text{ liaisons}$
- ✓ ${}_8\text{O}^- :$ $N_v = 7 \rightarrow x = 1 \text{ liaison}$
- ✓ ${}_8\text{O}^+ :$ $N_v = 5 \rightarrow x = 3 \text{ liaisons}$
- ✓ ${}_7\text{N}^- :$ $N_v = 6 \rightarrow x = 2 \text{ liaisons}$
- ✓ ${}_7\text{N}^+ :$ $N_v = 4 \rightarrow x = 4 \text{ liaisons}$
- ✓ ${}_{10}\text{Ne} :$ $N_v = 8 \rightarrow x = 0 \text{ liaisons (stable à l'état atomique).}$

Exemple: Etablir le schéma de Lewis de la molécule **de méthane :CH₄**

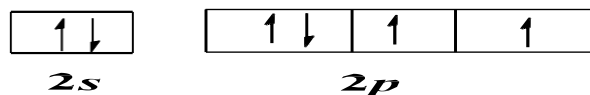
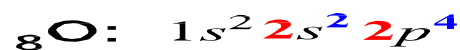
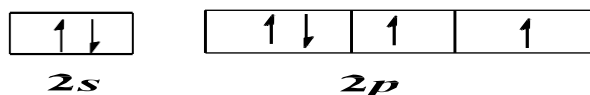
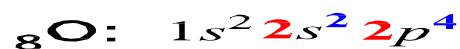
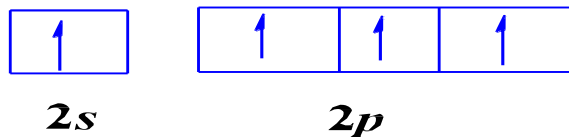
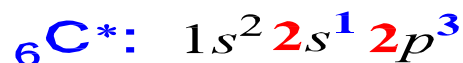
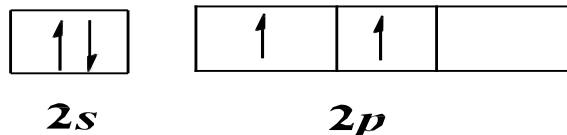
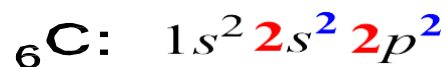


H: Nombre d'e- de valence: 1
C: Nombre d'e- de valence: 4

C à 4 électrons de valence, lui faut **4 e-** pour avoir l'octet , donc doit se combiner avec **4H**



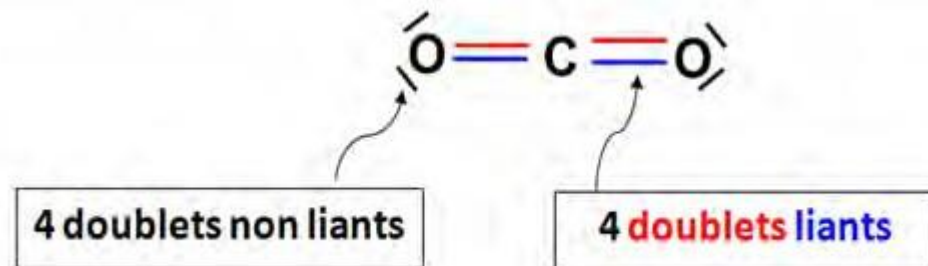
Exemple: Etablir le schéma de Lewis de la molécule: CO_2



O: Nombre d'e- de valence: 6 avec 2 e- célibataires

C: Nombre d'e- de valence: 4

C à 4 électrons de valence, lui faut **4 e-** pour avoir l'octet, donc doit se **combiner** avec **4 e-** des deux atomes d'oxygène **O**

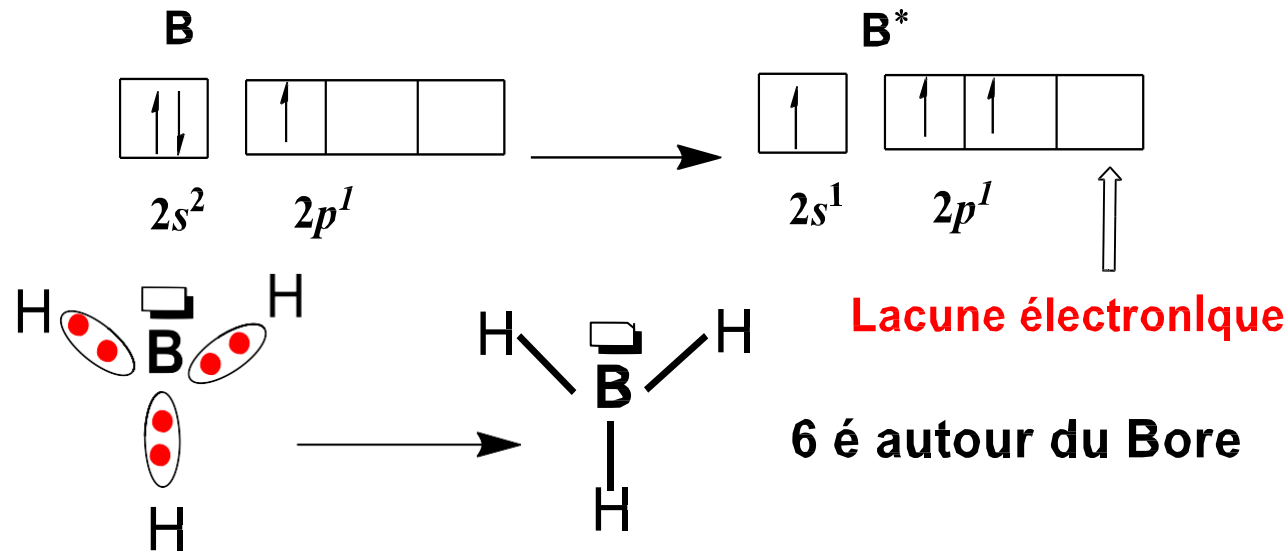


Cas de non-respect de la règle de l'octet :

Par défaut d'e-: Les atomes s'entourent de moins de 8 électrons,

Exemple: Molécules des éléments Bore (B) : **cas du BH_3**

B : Z = 5 : Configuration Electronique : $1s^2 2s^2 2p^1$

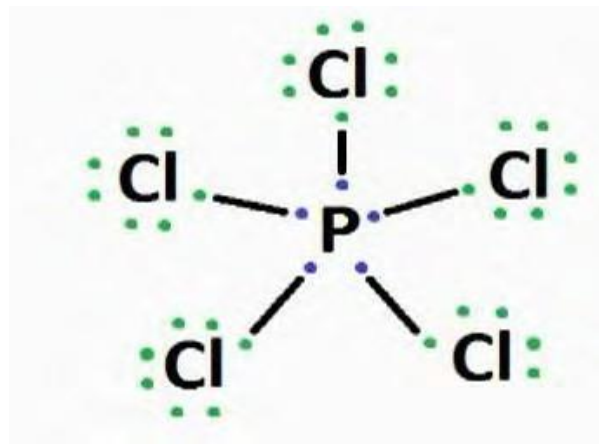


Cas de non-respect de la règle de l'octet :

Par excès d'e- (hypervalence): Les éléments peuvent dépasser l'octet (à partir de la 3^{ème} période du TP) car il y a la possibilité d'expansion de leur couche de valence par utilisation des orbitales d (vides).

Exemple: Molécule de pentachlorure de phosphore : **PCl_5**

L'atome de phosphore est entouré par 10 électrons



N.B: (nous allons voir par la suite comment construire la molécule PCl_5 SO_3 par la méthode VESPER)
Géometrie

Théorie VSEPR (Répulsion Électronique des Paires de Valence)

Valence Shell Electron Pair Repulsion

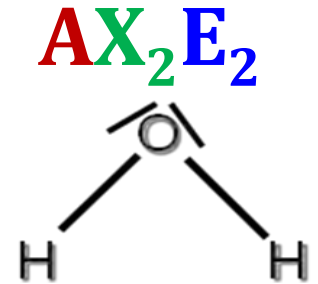
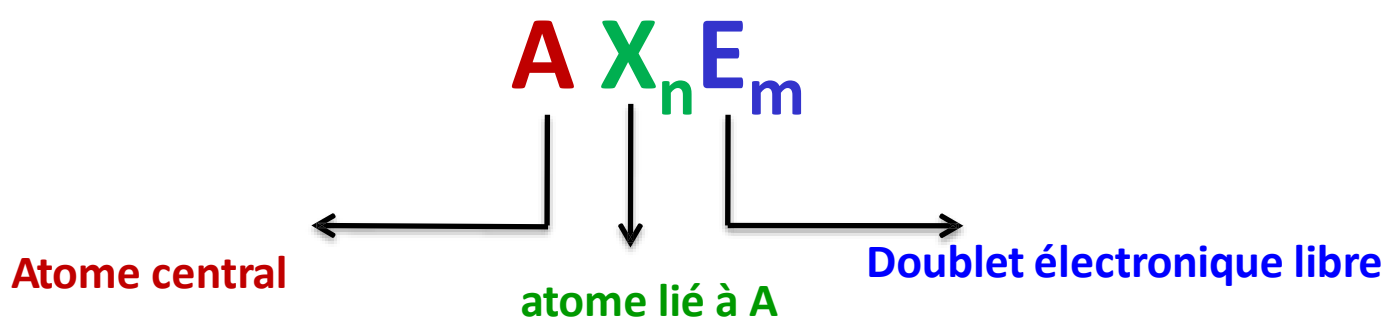


Ronald Gillespie

Definition et principe

Méthode (simple et efficace) **destinée à prédire la géométrie des petites molécules covalentes** en se basant sur **la répulsion des paires électroniques de la couche de valence**:

Les paires **d'électrons liants et non liants** de la couche de valence s'organisent de façon **à minimiser leurs répulsions électrostatiques**.

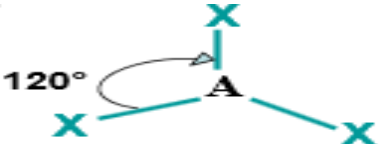
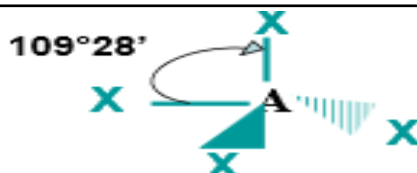
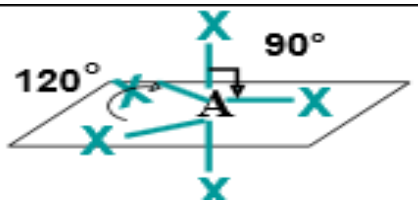
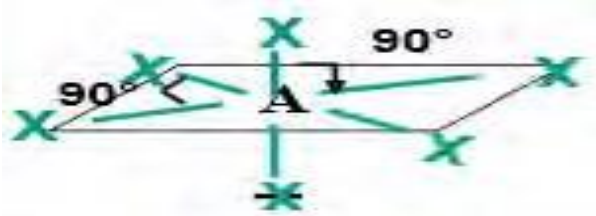


n	nombre d'atomes x liés à A
m	Nombre de doublets libres autour de A



Règles de Gillespie molécules de type $A X_n$

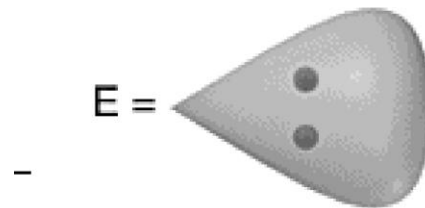
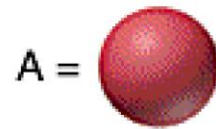
✓ Cas des molécules où l'atome **central A** est entouré de substituant **identiques X** et ne possède pas de paire libre.

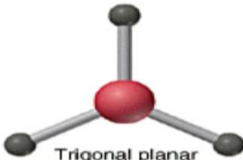
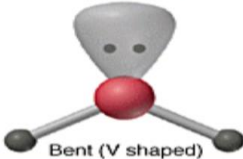
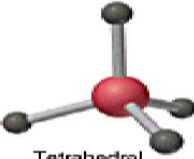
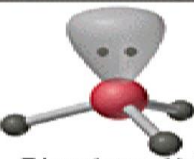
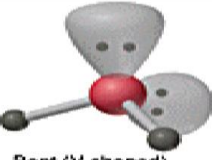
Nombres de paires liantes		Directions des doublets	Géométrie régulière	Exemple
$A X_2$	2paires	Linéaire		BeH_2
$A X_3$	3paires	Triangulaire plane		AlH_3
$A X_4$	4paires	Tétraèdre		CH_4
$A X_5$	5paires	Bipyramide triangulaire		PCl_5
$A X_6$	6paires	Octaèdre		SF_6

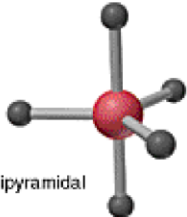
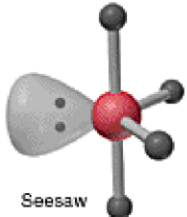
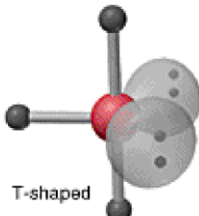
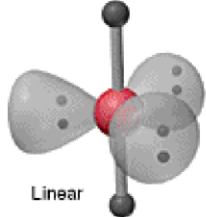
Application des règles de Gillespie a divers types de molécules

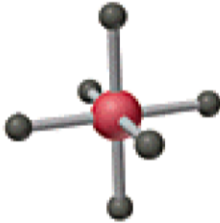
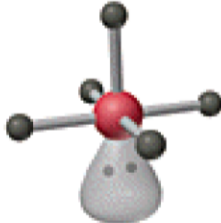
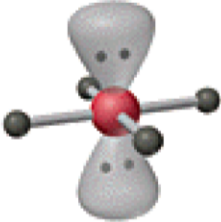
Molécule $A X_n E_m$	n+m	Arrangement de base	Nombre de liaisons	Géométrie des molécules	Exemple
$A X_2$	2	linéaire	2	linéaire	BeH_2, CO_2
$A X_3$	3	Triangulaire plane	3	Triangle	$BCl_3; AlCl_3$
$A X_2 E_1$			2	Coudée, en forme de V ou angulaire	$SO_2, SnCl_2$
$A X_4$	4	Tétraédrique	4	tétraédrique	$CH_4; SiCl_4; NH_4^+$
$A X_3 E_1$			3	pyramidale	$NH_3; NF_3, H_3O^+$
$A X_2 E_2$			2	coudée ou en v	$H_2O; H_2S$
$A X_5$	5	Bipyramide triangulaire	5	bipyramidale	PCl_5
$A X_4 E_1$			4	Bipyramidale à bascule	$SF_4, TeCl_4$
$A X_3 E_2$			3	forme en T	BrF_3, ClF_3
$A X_2 E_3$			2	linéaire	XeF_2
$A X_6$	6	Octaédrique	6	octaédrique	SF_6
$A X_5 E_1$			5	Pyramidale à base carrée	IF_5, BrF_5
$A X_4 E_2$			4	Carrée plane	XeF_4

Méthode VSEPR



<i>Nb de liaisons (X)</i>	<i>Nb de paires non liantes (E)</i>	<i>Arrangement</i>	<i>Géométrie de la molécule</i>	<i>Angle</i>	<i>Dénomination</i>
2	0	AX ₂	AX₂  Linear Examples: CS₂, HCN, BeF₂	$\alpha = 180^\circ$	Linéaire
3	0	AX ₃	AX₃  Trigonal planar Examples: SO₃, BF₃, NO₃⁻, CO₃²⁻	$\alpha = 120^\circ$	Triangulaire
2	1	AX ₂ E ₁	AX₂E  Bent (V shaped) Examples: SO₂, O₃, PbCl₂, SnBr₂	$\alpha < 120^\circ$	Coudée ou Forme en V
4	0	AX ₄	AX₄  Tetrahedral Examples: CH₄, SiCl₄, SO₄²⁻, ClO₄⁻	$\alpha = 109,5^\circ$	Tétraédrique
3	1	AX ₃ E ₁	AX₃E  Trigonal pyramidal Examples: NH₃, PF₃, ClO₃, H₃O⁺	$\alpha < 109.5^\circ$	Pyramide trigonale
2	2	AX ₂ E ₂	AX₂E₂  Bent (V shaped) Examples: H₂O, OF₂, SCl₂	$\alpha < 109,5^\circ$	Coudée ou Forme en V

<i>Nb de liaisons (X)</i>	<i>Nb de paires non liantes (E)</i>	<i>Arrangement</i>	<i>Géométrie de la molécule</i>	<i>Angle</i>	<i>Dénomination</i>
5	0	AX ₅	 AX₅ Trigonal bipyramidal	$\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$	Bipyramide trigonale
4	1	AX ₄ E ₁	 AX₄E Seesaw	$\alpha < 120^\circ$ $\beta < 90^\circ$	Croix-V
3	2	AX ₃ E ₂	 AX₃E₂ T-shaped	$\alpha < 90^\circ$	Forme en T
2	3	AX ₂ E ₃	 AX₂E₃ Linear	$\alpha = 180^\circ$	Linéaire

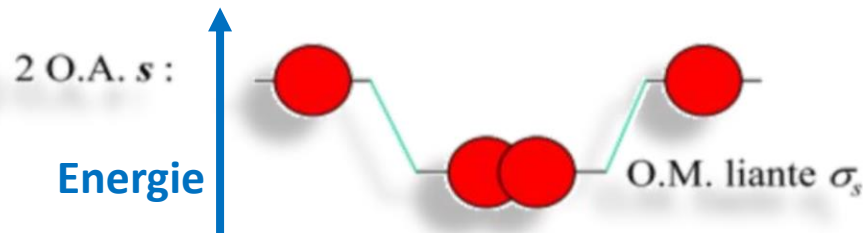
<i>Nb de liaisons (X)</i>	<i>Nb de paires non liantes (E)</i>	<i>Arrangement</i>	<i>Géométrie de la molécule</i>	<i>Angle</i>	<i>Dénomination</i>
6	0	AX_6	AX_6  Octahedral Examples: SF_6, IOF_6	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$	Octaèdre
5	1	AX_5E_1	AX_5E_1  Square pyramidal Examples: BrF_5, TeF_6^-, $XeOF_4$	$\alpha < 90^\circ$ $\beta < 90^\circ$	Pyramide carrée
4	2	AX_4E_2	AX_4E_2  Square planar Examples: XeF_4, ICl_4^-	$\alpha = 90^\circ$	Plan carré

Théorie des orbitales moléculaires

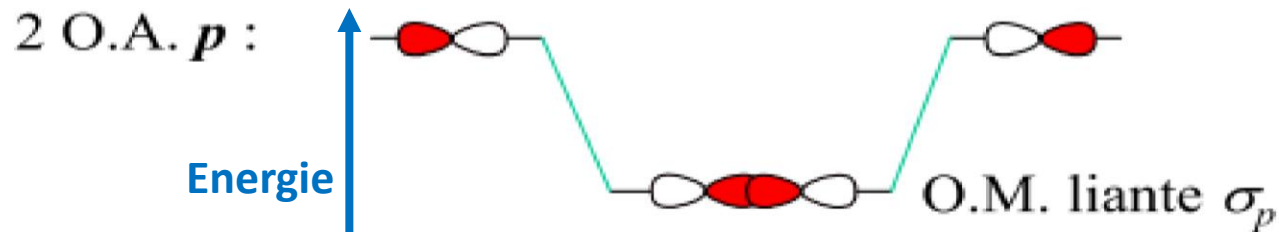
a- Les orbitales moléculaires de type σ :

Elles sont obtenues lors d'interactions des orbitales atomiques **s**, **p**, et **d** à condition que le recouvrement se fasse selon une symétrie axiale.

- ✓ Lorsque **2 OA s** se recouvrent axialement, on obtient une orbitale moléculaire σ_s .

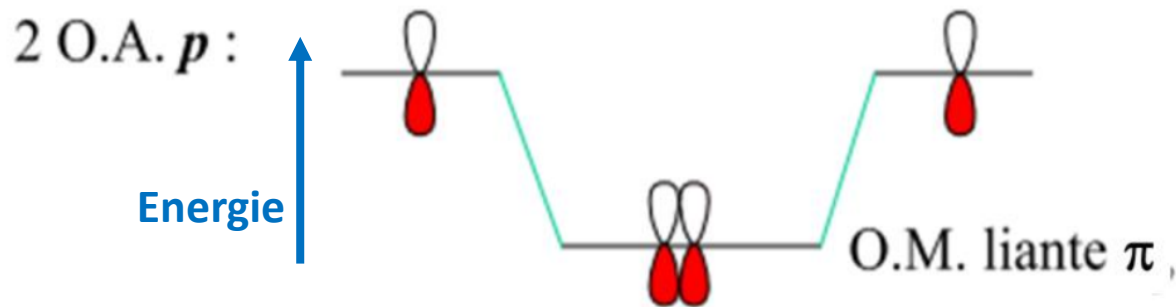


- ✓ Lorsque **2 OA p** se recouvrent axialement, on obtient une orbitale moléculaire σ_p .



b- Les orbitales moléculaires de type π :

Elles sont obtenues lors d'interactions des orbitales atomiques **p** et **d** à condition que le recouvrement se fasse latéralement (fréquentes dans la chimie du carbone). Quant le recouvrement est latéral, on parle de **liaison π** .



En général, la combinaison des orbitales atomiques obéit aux critères suivants:

- Seules les orbitales atomiques de *symétries comparables* et dont les *énergies sont voisines* peuvent se combiner.
- *Le nombre d'orbitales moléculaires formées est le même que celui des orbitales atomiques combinées.*
- chaque orbitale moléculaire se caractérise par une énergie bien définie.

Théorie de l'hybridation

- ✓ **L'hybridation correspond à la combinaison d'orbitales atomiques de valence d'un atome, et la formation de nouvelles orbitales atomiques de même énergie (orbitales dégénérées).**
- ✓ **Le nombre d'orbitales atomiques hybridées formées est le même que celui des orbitales atomiques pures combinées.**
- ✓ **La répartition des électrons de valence sur les orbitales hybridées se fait conformément à la règle de Hund et au principe d'exclusion de Pauli.**

Hybridation sp^3

Dans la molécule CH_4 , Les quatre liaisons C-H sont identiques. Elles font un angle de $109,28^\circ$.

Une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets.

Pour expliquer cette forme tétraédrique de CH_4 on procède par étape.

-1^{ère}étape

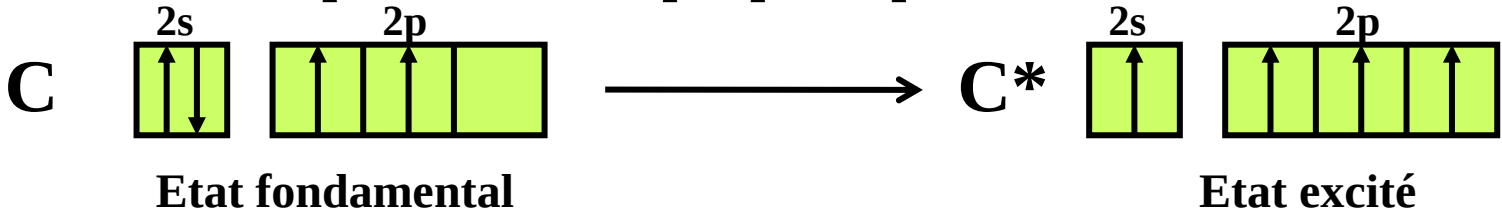
Configuration du carbone à l'état *fondamental* : $1s^2 2s^2 2p^2$

On ne considère que les électrons de valence. Le carbone possède 2 électrons célibataires donc Il ne peut former que deux liaisons.

- 2^{ème} étape

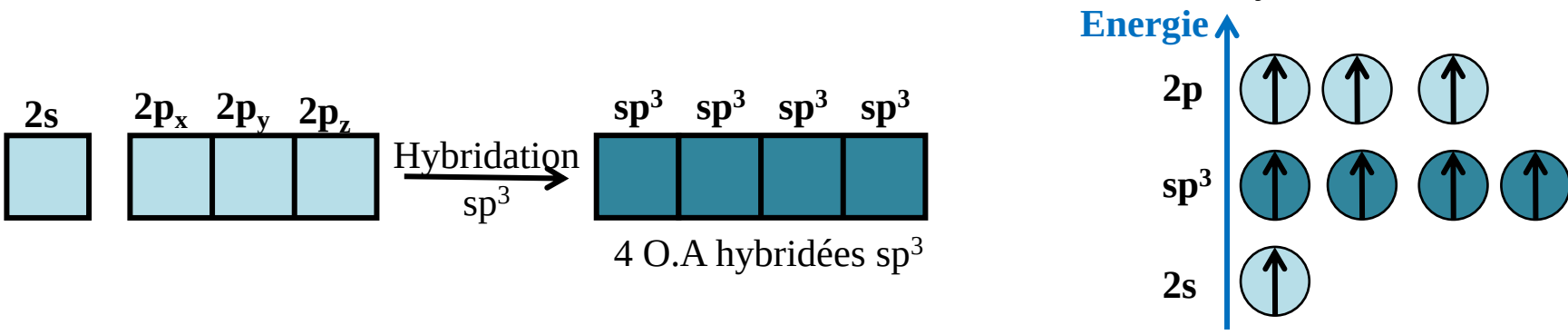
La configuration électronique du carbone à l'état excité : $1s^2 2s^1 2p^3$

Selon l'état excité : Le carbone présente quatre électrons célibataires. On peut donc expliquer quatre liaisons.



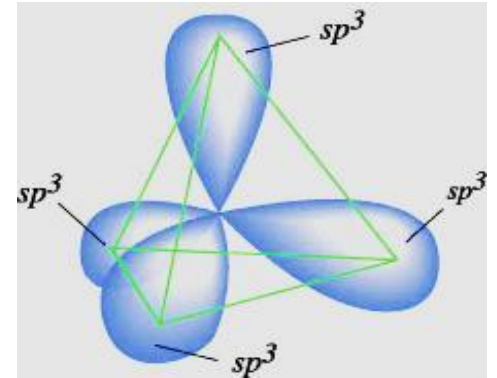
- 3^{ème} étape

On considère que le carbone dans son état réactionnel possède quatre orbitales hybridées équivalentes qui sont obtenues en mélangeant les orbitales atomiques de base 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z.

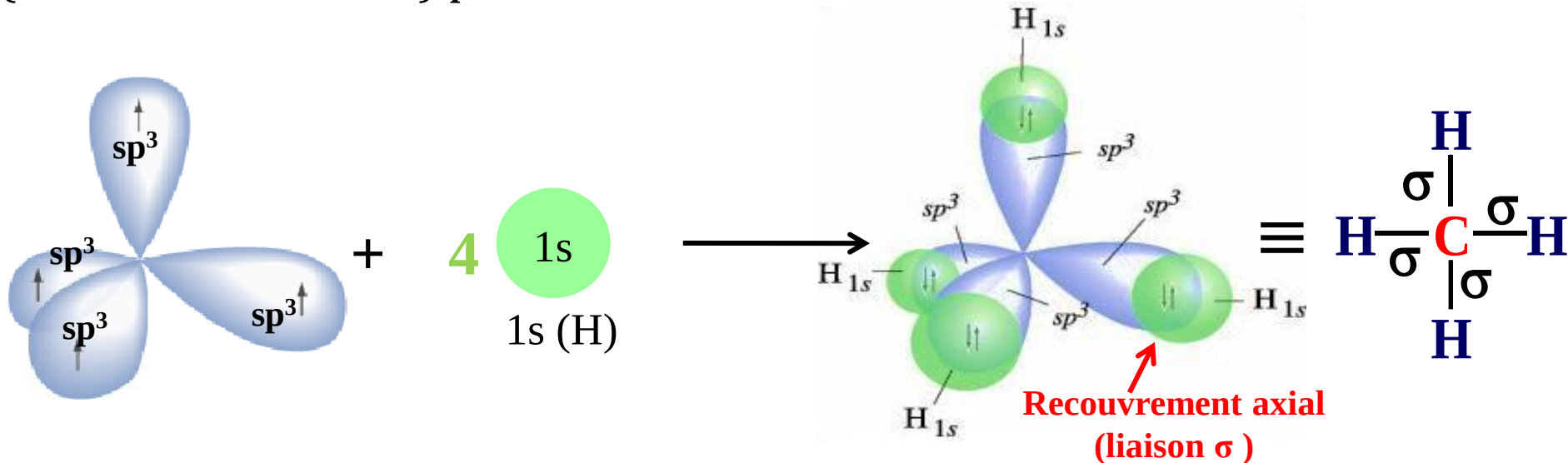


Hybridation sp^3

Les 4 O.A. hybridées sp^3 sont équivalentes et sont dirigées du centre au sommet d'un *tétraèdre régulier*.

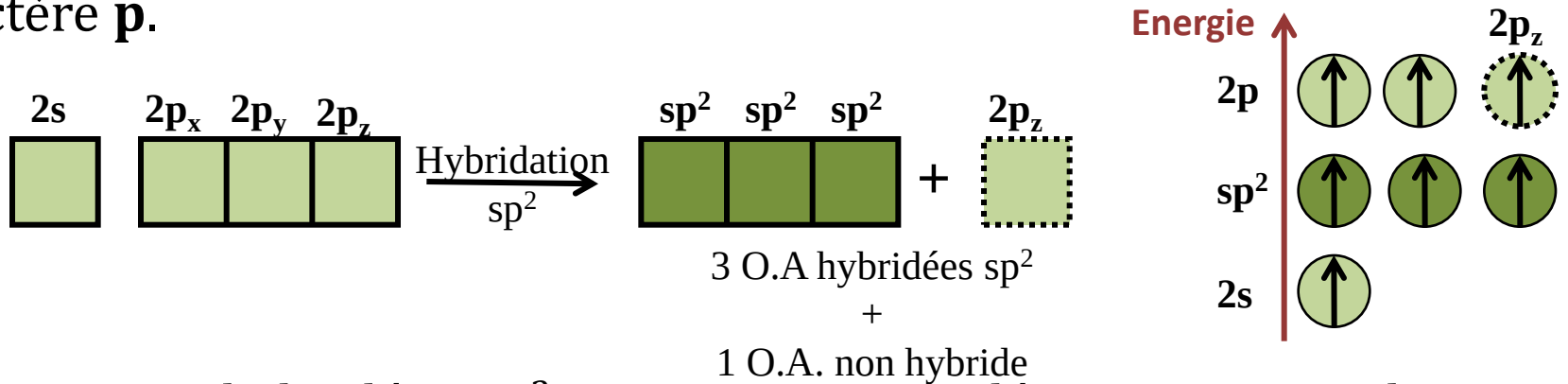


Une orbitale hybridée sp^3 peut se combiner avec une autre orbitale (recouvrement axial) pour donner une **liaison σ** .

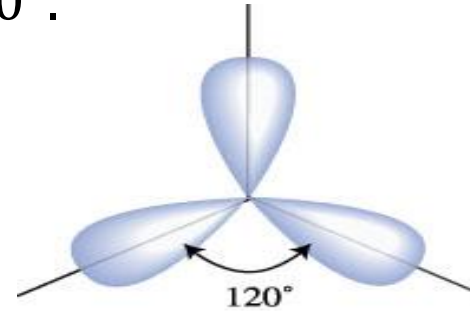
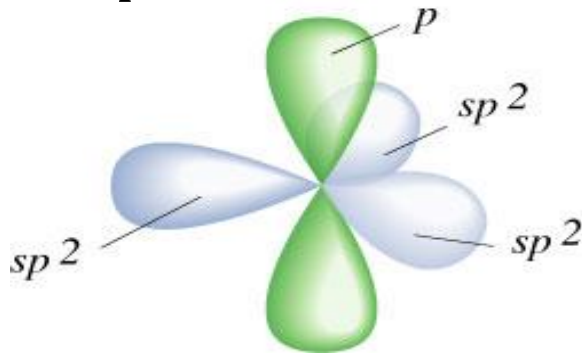


Hybridation sp^2

Cette hybridation est un recouvrement entre une **O.A. s** et **2 O.A. p** donnant lieu à trois orbitales identiques **hybridées sp^2** , la **3^{ème} O.A.** reste **non hybridée**. Chaque O.A. hybridée **sp^2** présente $1/3$ du caractère **s** et $2/3$ du caractère **p**.

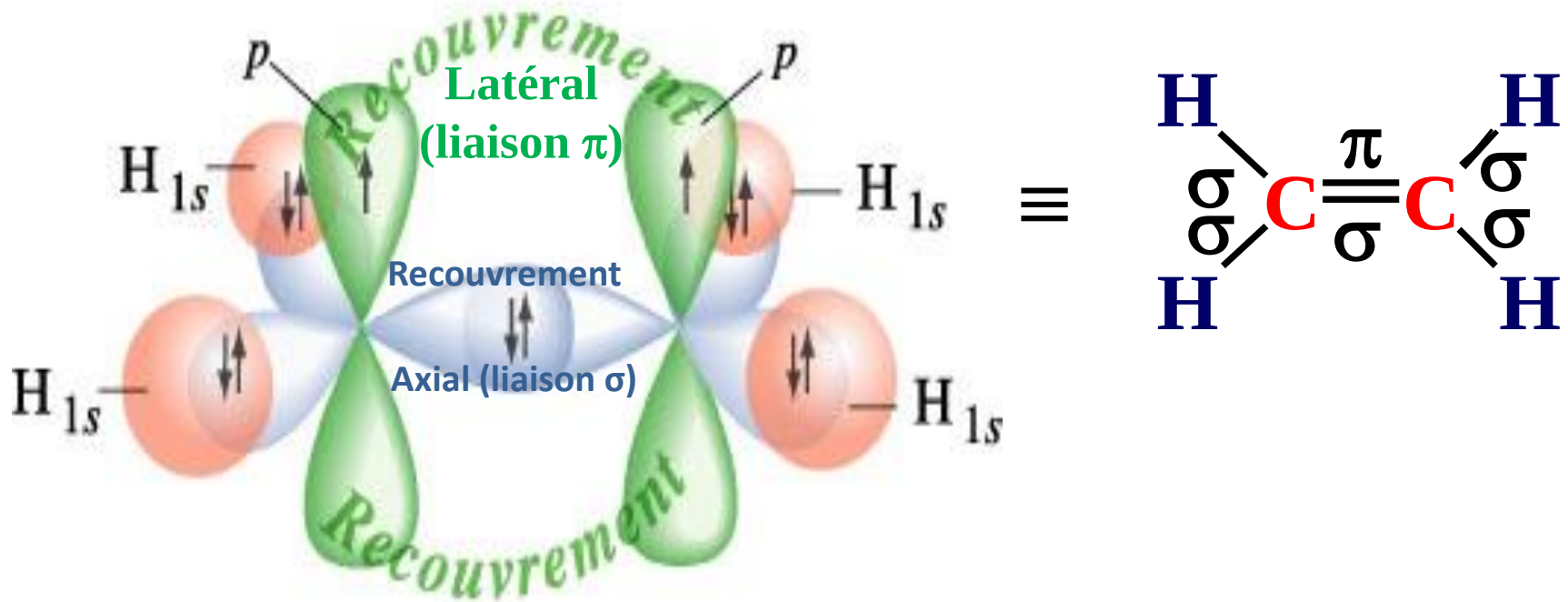


Les trois O.A. hybridées sp^2 sont encore appelées O.A. trigonales ont une configuration plane formant un angle de 120° .



Hybridation sp^2

Formation de la molécule C_2H_4

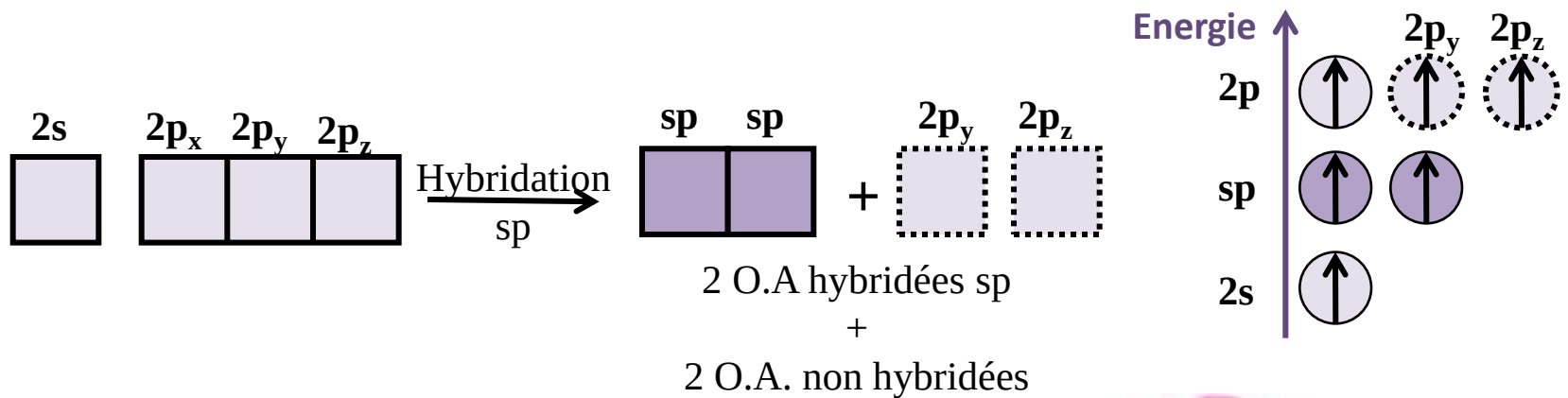


Un carbone dont l'état d'hybridation est sp^2 donne 2 types de liaison:

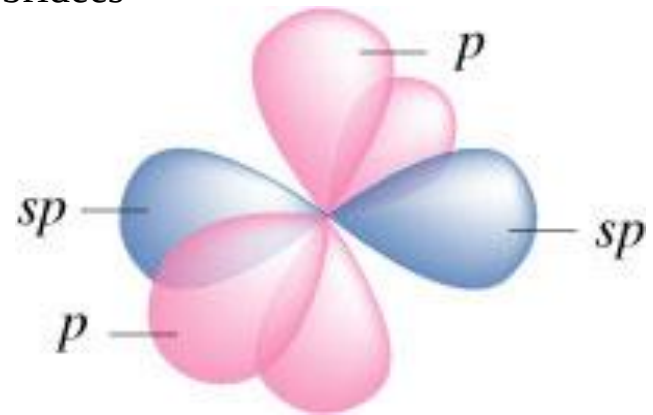
- Recouvrement axial (liaison σ).
- Recouvrement latéral (liaison π).

Hybridation sp

Cette hybridation est un recouvrement entre une **O.A. s** et une **O.A. p** donnant lieu à deux orbitales identiques **hybridées sp**.



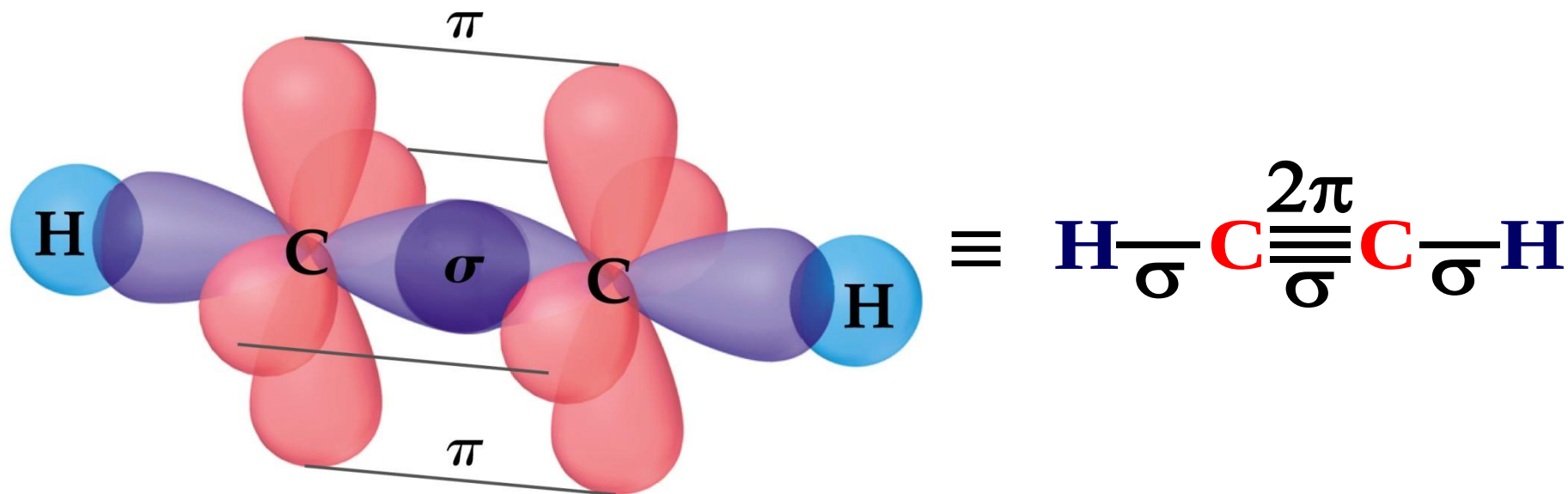
Les O.A. hybridées sp sont encore appelées O.A. diagonales. Chaque O.A. hybridée **sp** présente 50% de caractère **s** et 50% de caractère **p** et l'angle entre les orbitales hybridées est de 180°.



VI- Théorie de l'hybridation

1) Hybridation sp

Formation de la molécule C_2H_2



Un carbone dont l'état d'hybridation est sp donne 3 liaisons:

- Le Recouvrement axial donne une liaison σ .
- Les Recouvrements latéraux donnent deux liaisons π .

Généralement pour déterminer le type d'hybridation pour les atomes (**C**, **N** et **O**) il faut :

- ✓Établir le schéma de Lewis de chaque atome engagé dans la molécule.
- ✓Faire le décompte pour chaque atome du nombre :
 - d'électrons σ (liaison simple)
 - d'électrons π (liaison double et triple)
 - de doublets libres.

Atome	Hybridation	Nombre de σ	Nombre de π	Nombre de DL
Carbone ${}_6\text{C}$ $2s^1 2p^3$	Sp^3	4	0	0
	Sp^2	3	1	0
	Sp	2	2	0
Azote ${}_7\text{N}$ $2s^2 2p^3$	Sp^3	3	0	1
	Sp^2	2	1	1
	Sp	1	2	1
Oxygène ${}_8\text{O}$ $2s^2 2p^4$	Sp^3	2	0	2
	Sp^2	1	1	2

Types de liaisons

**Liaison covalente
non polarisée**

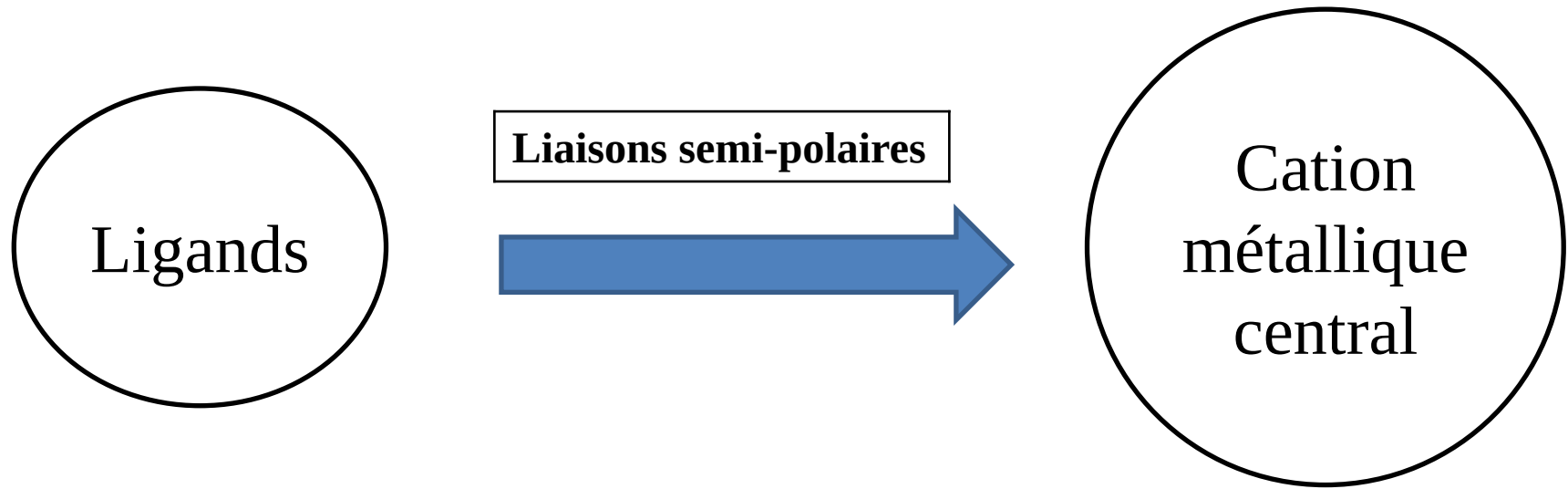
**Liaison covalente
polarisée**

Liaison ionique

Liaison covalente dative

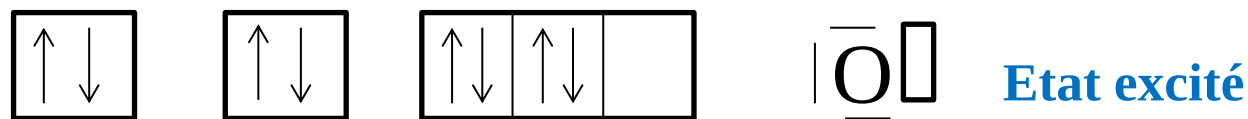
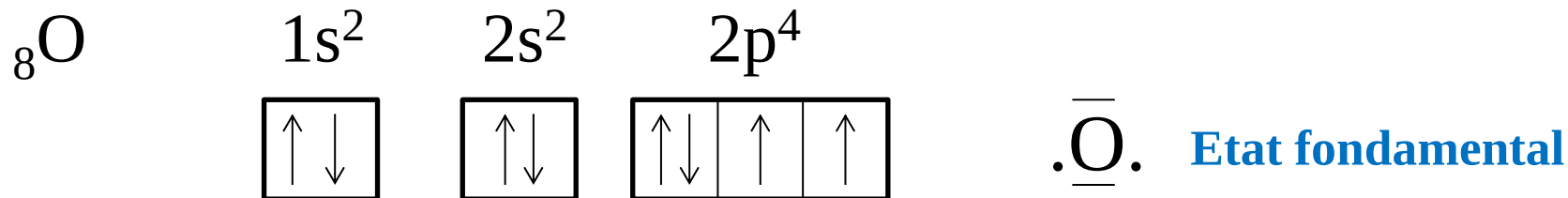
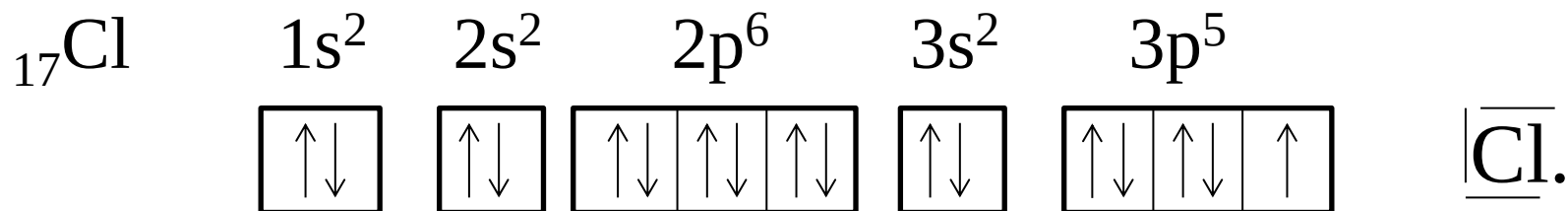
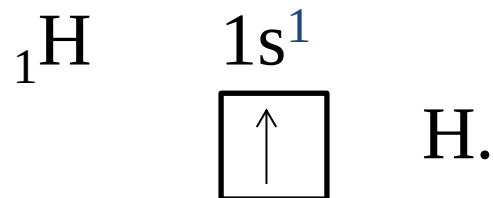
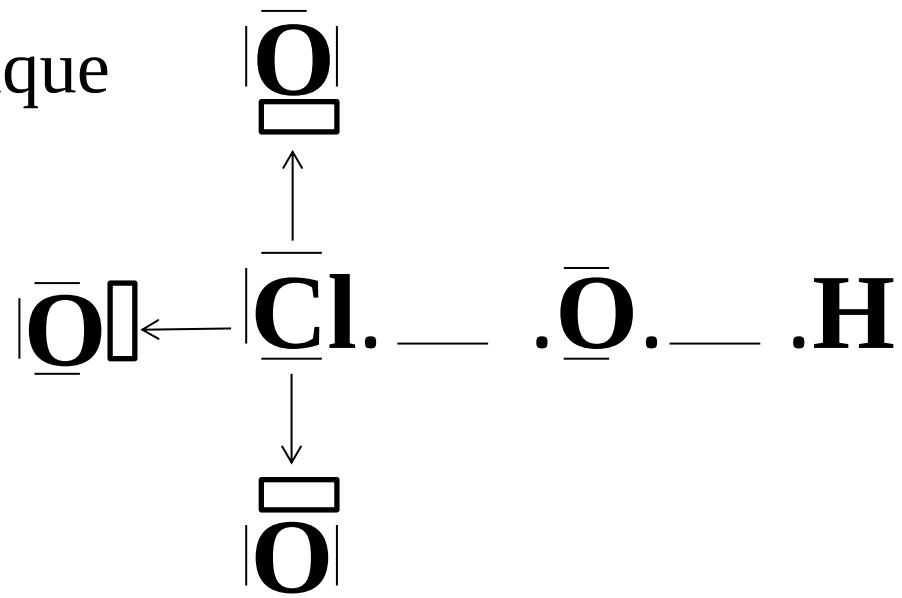
Autre types de liaisons

Liaison semi-polaire ou de coordinence



- s'établit entre un atome donneur de doublet et un atome présentant une orbitale vide.
- se forme par mise en commun d'un doublet provenant d'un seul des atomes.
- Elle est représentée par une flèche orientée du donneur vers l'accepteur.

Exp : **HClO₄** acide perchlorique



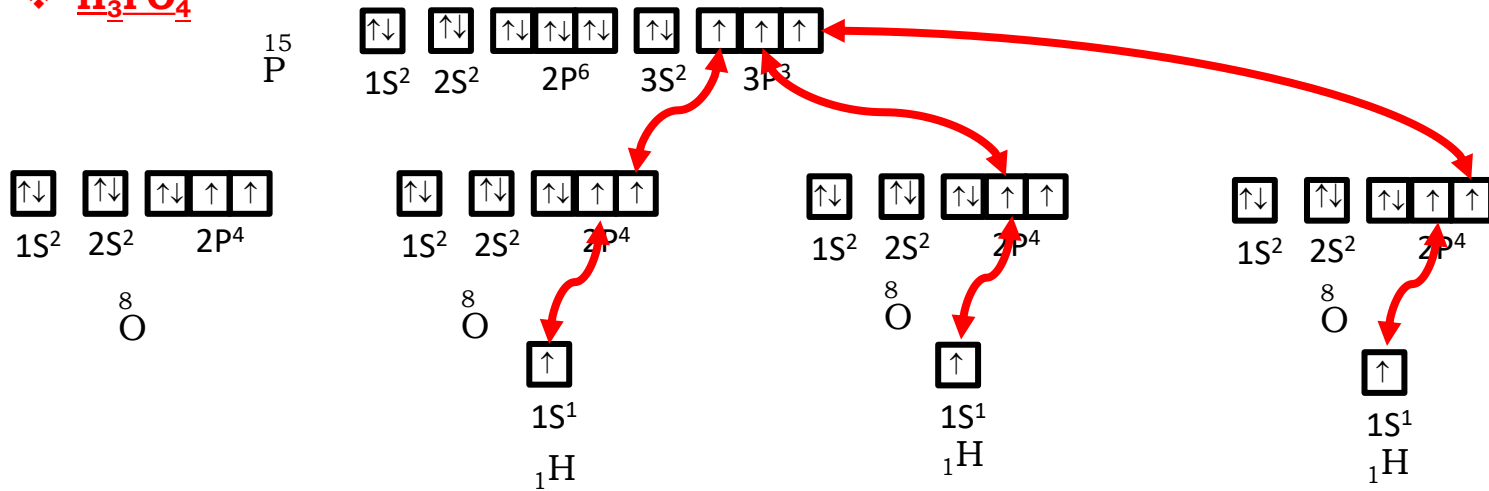
Etablir le schema de Lewis pour la molécule suivante

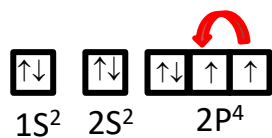
❖ H_3PO_4

On donne :

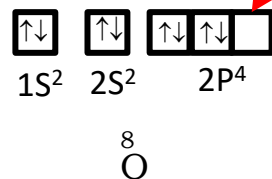
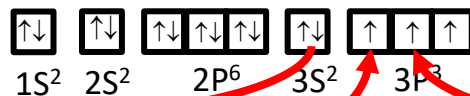
${}_1\text{H}$; ${}_8\text{O}$; ${}_{15}\text{P}$

❖ H_3PO_4

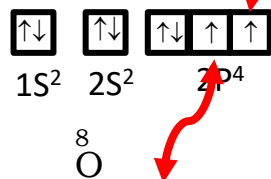




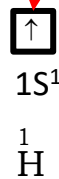
¹⁵P



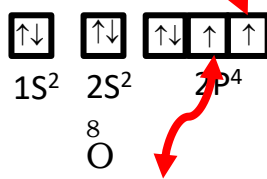
⁸O



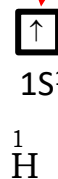
⁸O



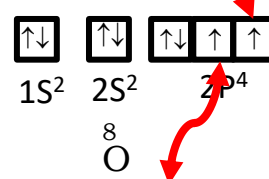
¹H



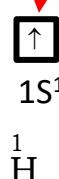
⁸O



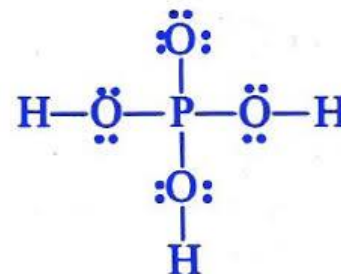
¹H



⁸O



¹H



COMPLEXE DE COORDINATION

- Un complexe est constitué d'un **atome central** et de **ligands**.
- ✓ **Atome central** : est un **cation métallique** ayant des **orbitales vides** capables d'accepter des **doublets d'électrons**.

Ex: Cr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

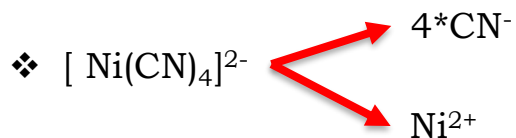
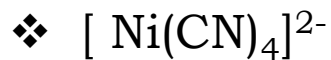
- ✓ **Ligands** : ce sont des **ions** ou des **molécules** neutres porteurs de **doublets libres**.
 - molécules neutres: H_2O , NH_3
 - ions: Cl^- , Br^- , CN^- , OH^-

Propriété magnétique des complexes

Le caractère magnétique du complexe est lié à la présence ou non d'électrons célibataires dans la structure du métal complexé.

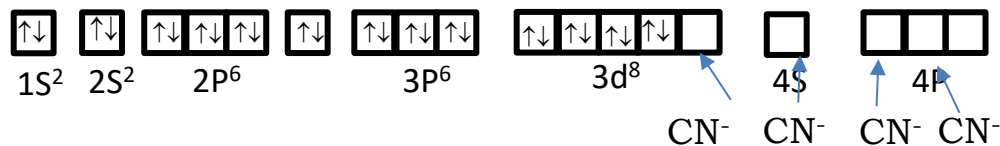
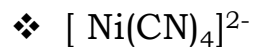
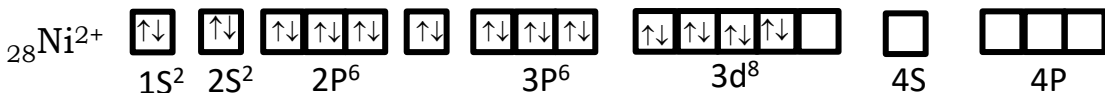
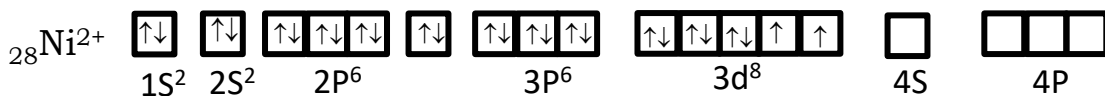
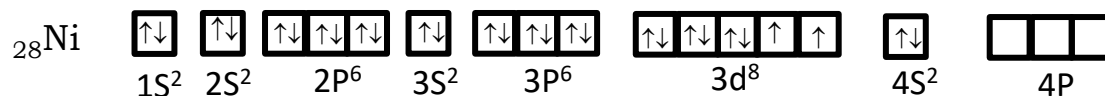
- Complexe qui **possède** des **électrons célibataires**
 - Complexe **attiré** par un **champ magnétique**
- } **paramagnétique**
-
- Complexe **sans électrons célibataires**
 ➡ *tous les électrons sont appariés*
 - Complexe **repoussé** par le **champ magnétique**
- } **diamagnétique**

Donner les formules développées des composés suivants (diamagnétique) :



Paramagnétique

Diamagnétique

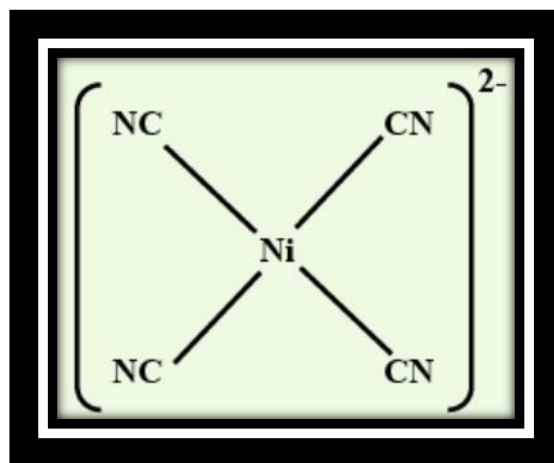


CN^-

CN^-

CN^-

CN^-

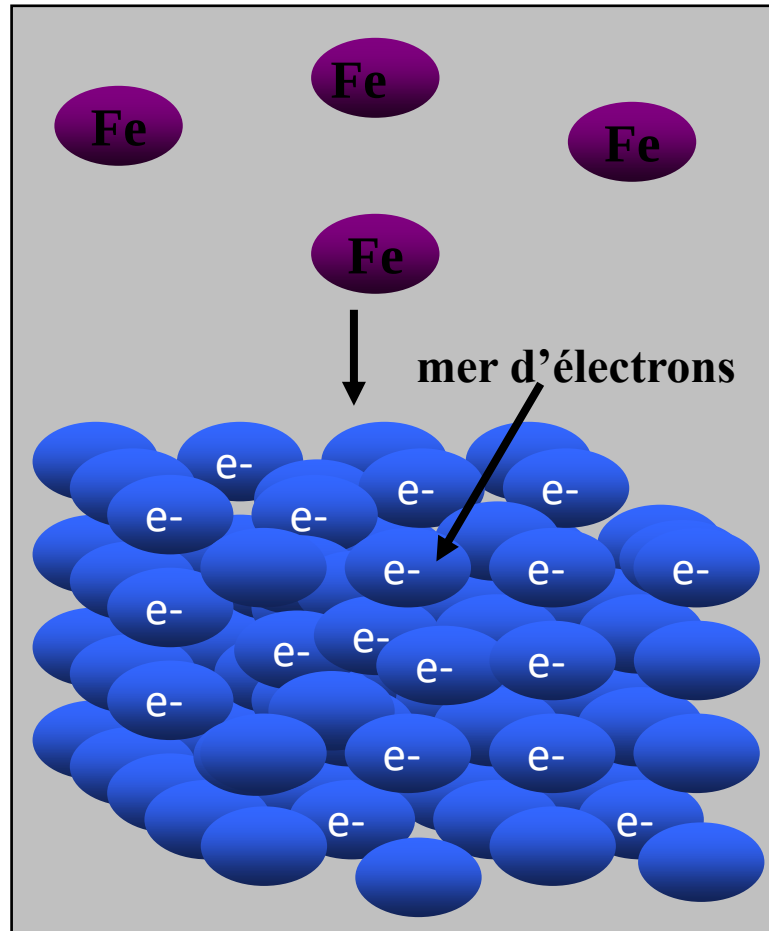


Liaisons Métallique

- Se forme entre des atomes d'électronégativités voisines et faibles.
- Assurée par un faible nombre d'électrons sur la couche externe: situation rencontrée dans le cas des métaux.
- Est un ensemble d'ions positifs: les électrons faiblement liés au noyau, peuvent facilement être arrachés et les atomes sont alors transformés en ions positifs.
- est la mise en commun de tous les électrons de la couche de valence entre tous les atomes du métal.

Cette **théorie** permet d'expliquer les caractéristiques des métaux:

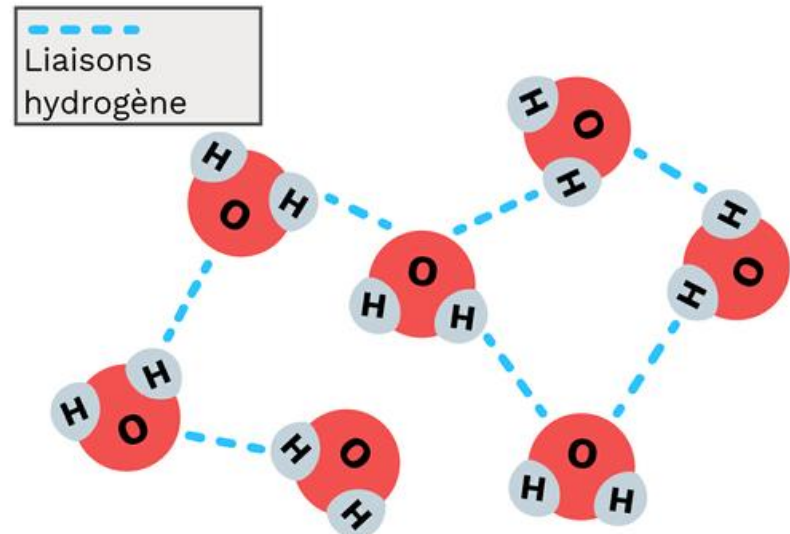
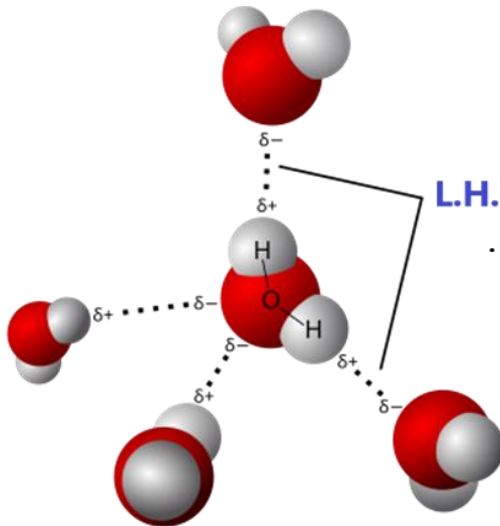
- ❖ grande conductibilité électrique et thermique
- ❖ malléabilité



LIAISON HYDROGENE

Liaison Hydrogène intermoléculaire

- ❖ Elle est due à l'attraction entre un **hydrogène** d'une molécule, lié à un atome électronégatif donc **porteur d'une charge partielle positive** et un **atome électronégatif** possédant un **doublet libre** d'une autre molécule.
- ❖ Elle associe les molécules d'eau, d'acide, d'alcool, ect.....entre elles.

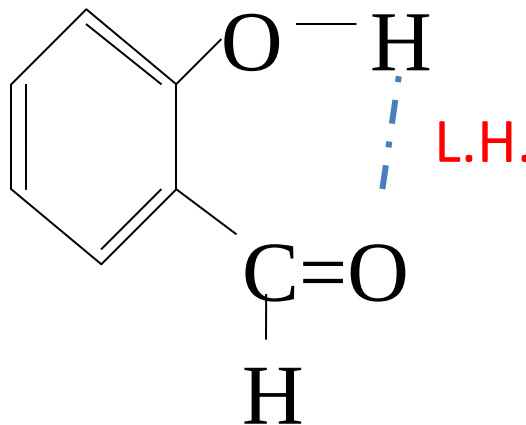


Liaison Hydrogène intramoléculaire

- ❖ Elle peut se former à l'intérieur d'une même molécule lorsque la géométrie de la molécule le permet.

Elle est appelée « **Chelation** »

Ex: aldéhyde salicylique



CHAPITRE 3

Chimie Organique

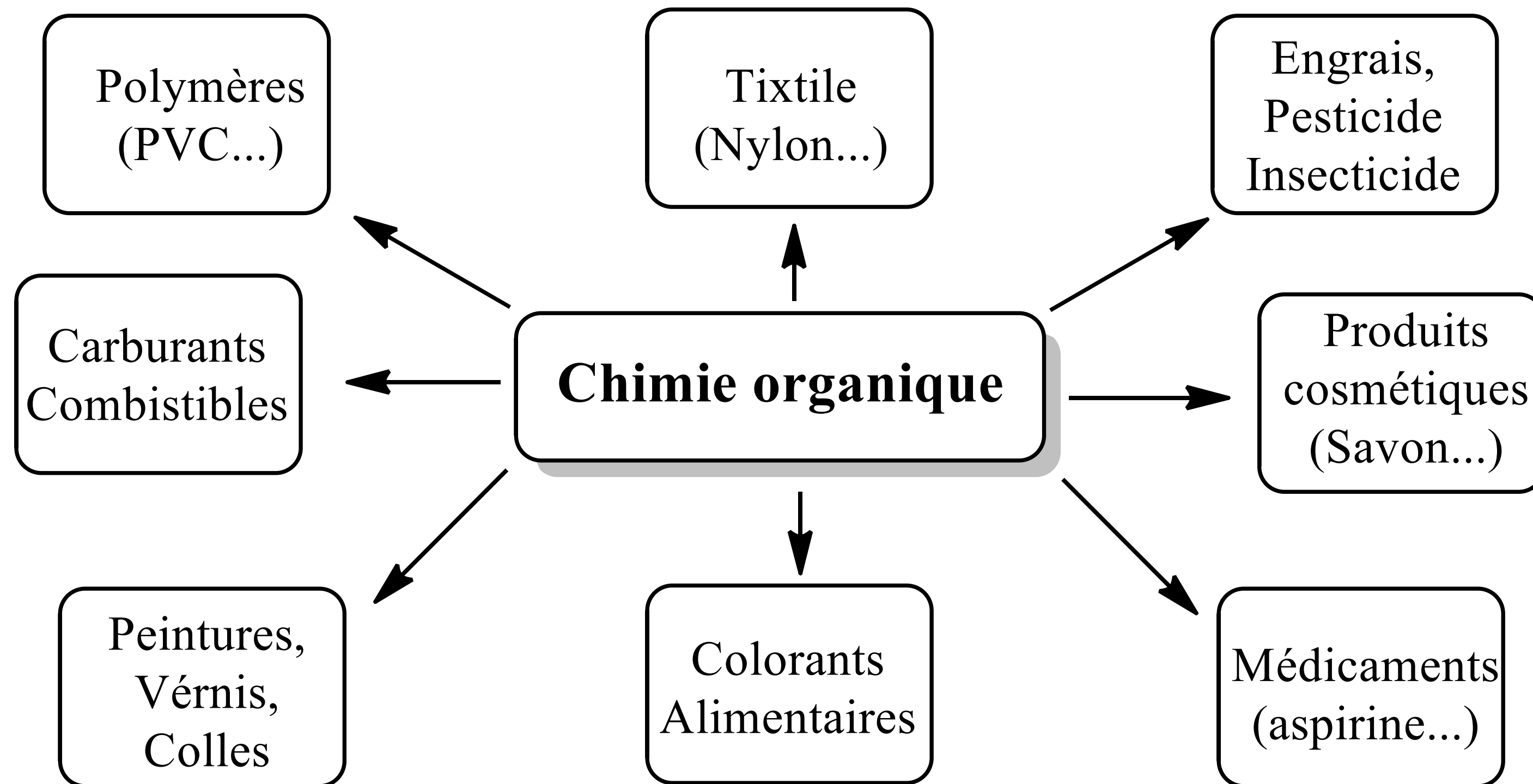
Pr. Anass EL OUADDARI

GENERALITES

les composés organiques sont des composés principalement constitués de **carbone** lié à d'autres éléments :

O **N** **S** **Cl** **Br** **P** **H....**

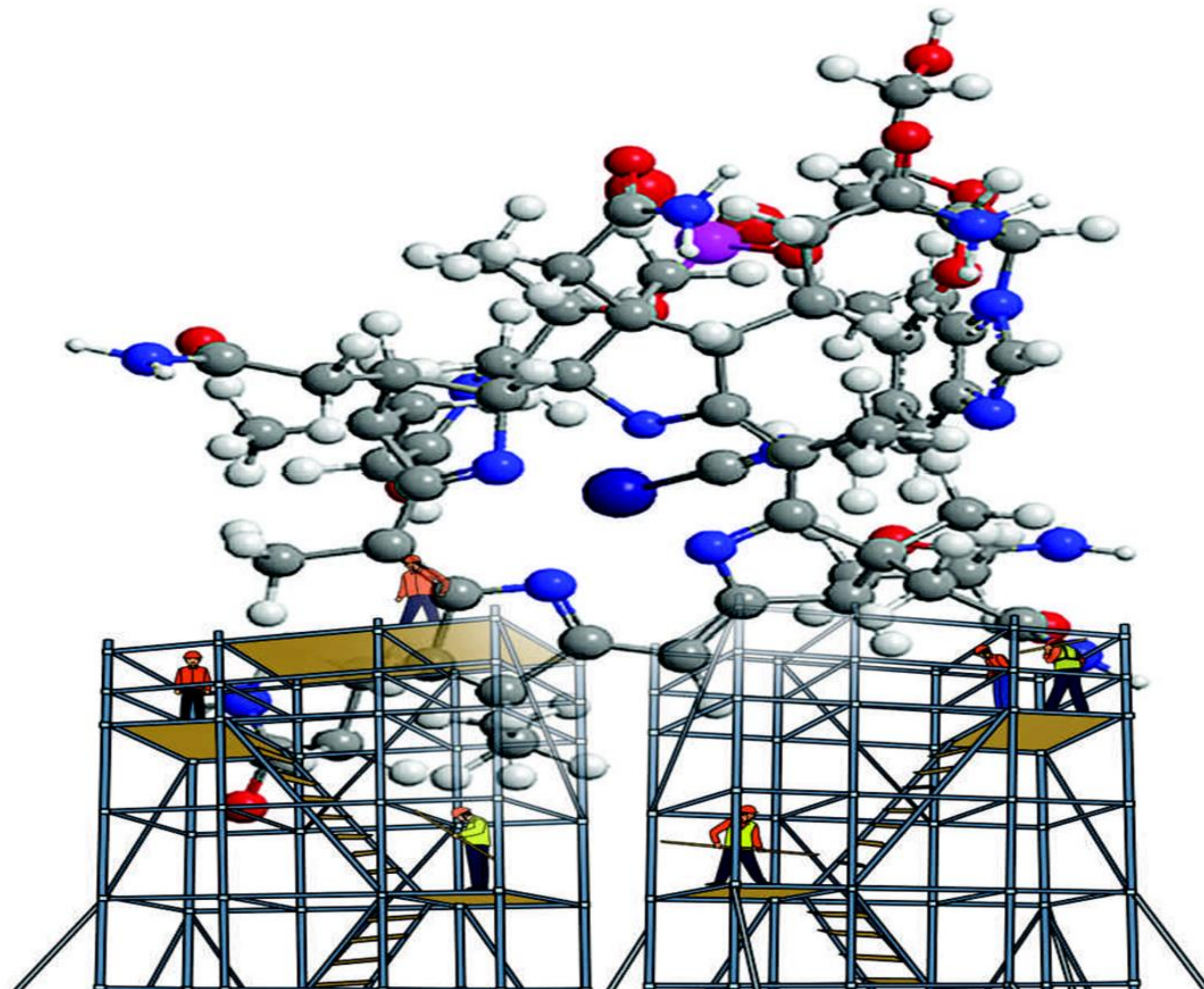
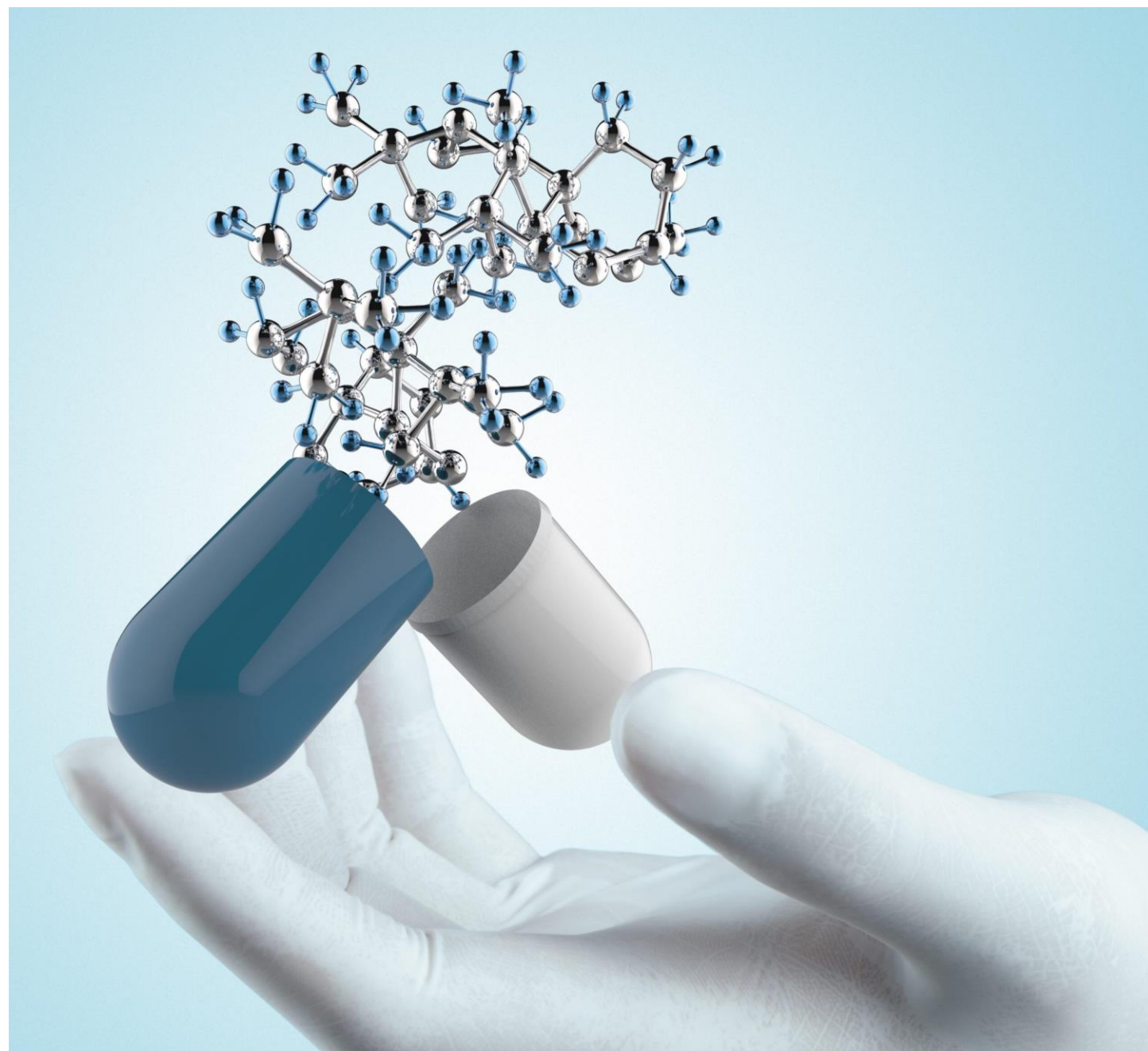
La chimie organique joue le rôle principal dans l'industrie chimique tels que les industries pharmaceutique, cosmétique, alimentaire, l'industrie des plastiques



La chimie organique est partout

Synthèse organique

Médicament



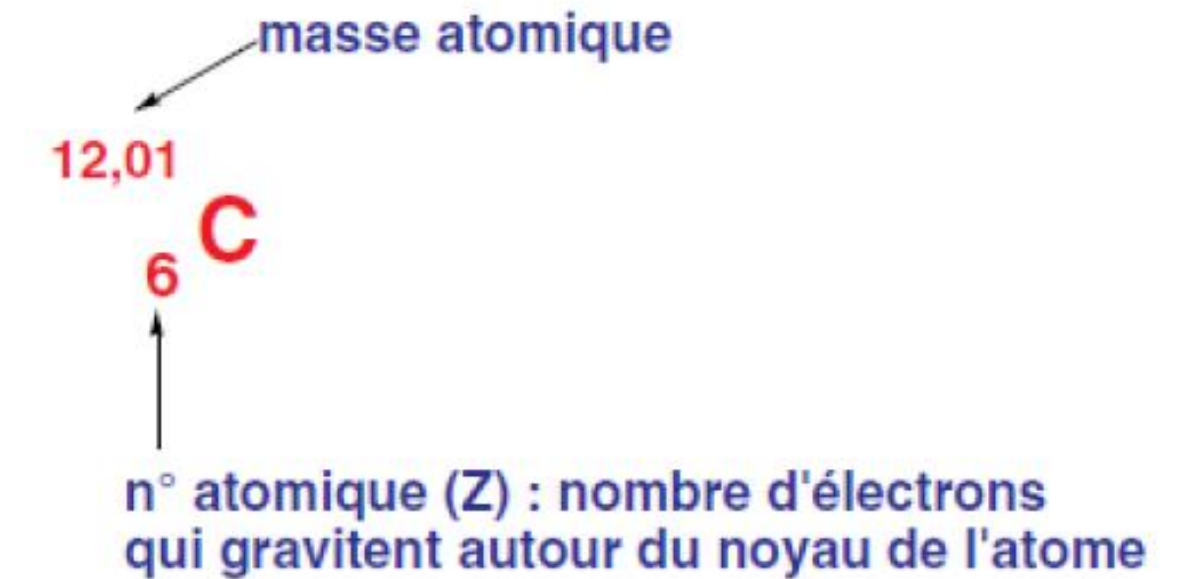
Les objectifs fondamentaux du cours

- **Nomenclature en chimie organique**
 - **Isomérisie et stéréoisomérisie**
 - **Effets électroniques : effets inducteurs et mésomères**
 - **Notion de mécanismes réactionnels**

L'atome de carbone

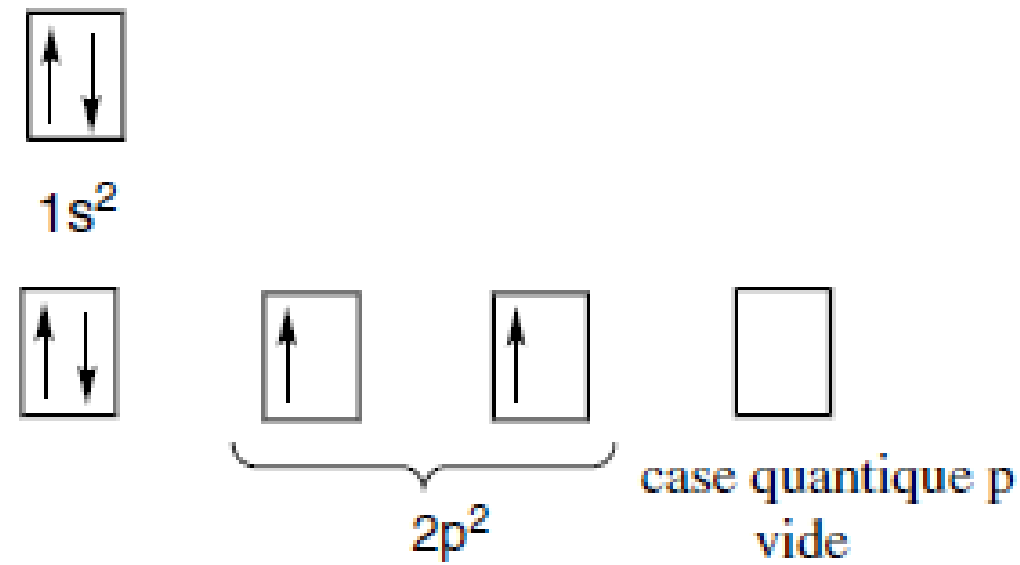
L'élément « carbone » est situé dans le milieu de la seconde période du tableau de *Mendéléiev* (tableau) entre le bore (B) et l'azote (N).

Familles →	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
périodes ↓								
1	1,008 1 H							4 2 He
2	6,94 3 Li	9,01 4 Be	10,81 5 B	12,01 6 C	14,01 7 N	16 8 O	19 9 F	20,18 10 Ne
3	22,99 11 Na	24,31 12 Mg	26,98 13 Al	28,09 14 Si	30,97 15 P	32,06 16 S	35,45 17 Cl	39,95 18 Ar

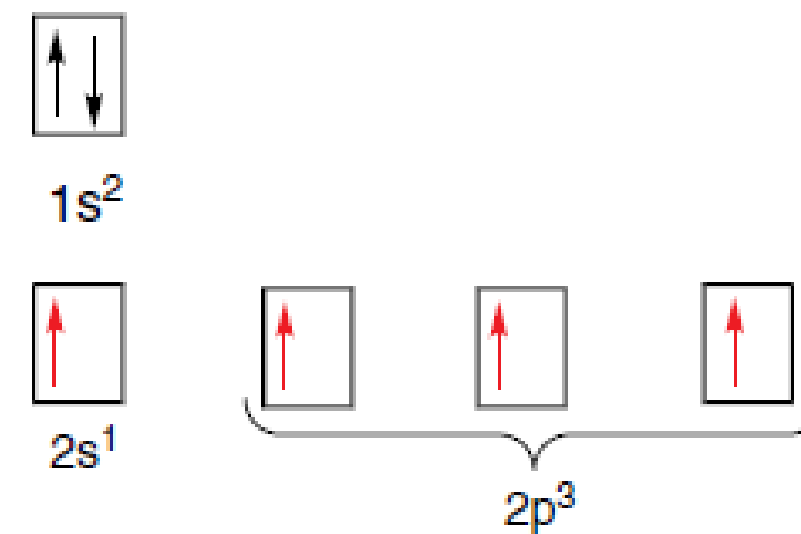


Le carbone appartient à la 4ème famille des éléments. Son numéro atomique, (Z) est 6.
Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$

$^{12}_6\text{C}$: carbone
(configuration électronique
de l'élément à l'état
fondamental: non lié)

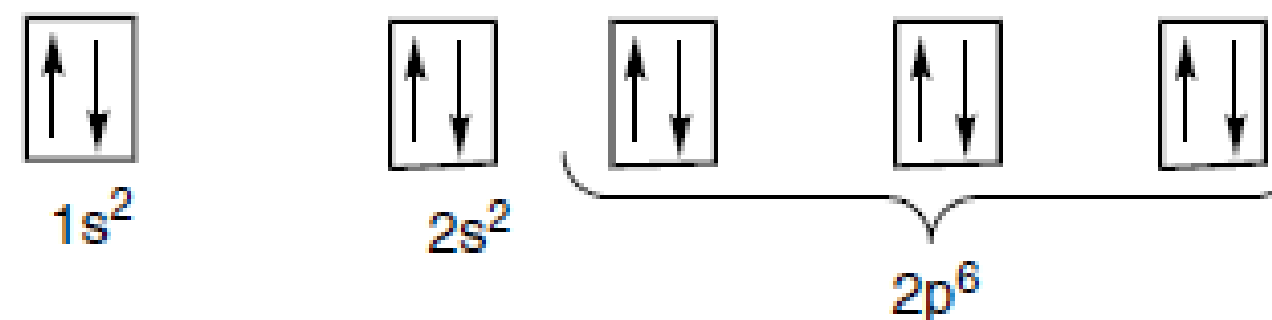


$^{12}_6\text{C}$: carbone
(configuration électronique lors de
la formation des liaisons covalentes)

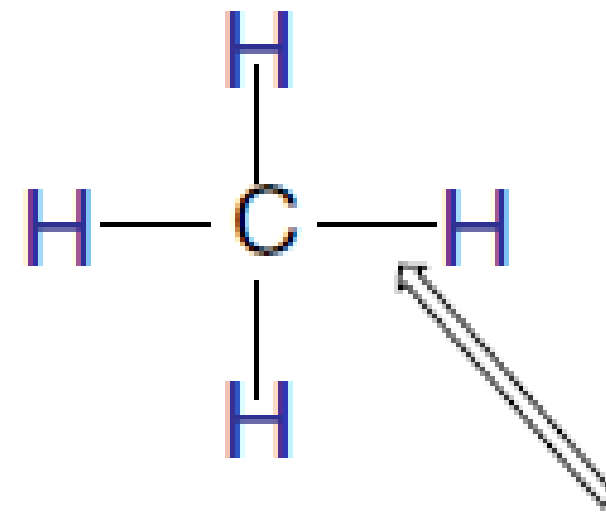


Les 4 cases quantiques de la couche 2 sont complétées
par des électrons célibataires apportés par les
éléments qui forment les liaisons covalentes avec le carbone,
contribuant ainsi à stabiliser l'atome de carbone en lui donnant
une configuration de gaz rare, dans ce cas, le néon.

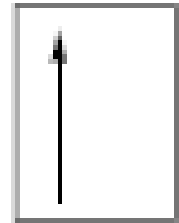
$^{20}_{10}\text{Ne}$: néon (gaz rare ou noble)



Exemple: **CH₄**
le méthane

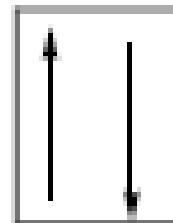


${}_1\text{H}$: hydrogène



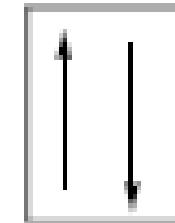
$1s^1$

${}_2\text{He}$: hélium (gaz noble)

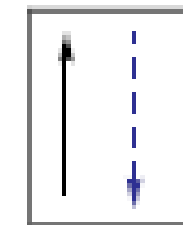
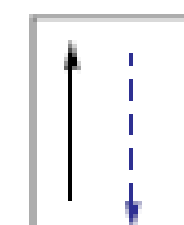
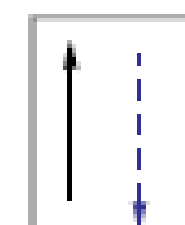
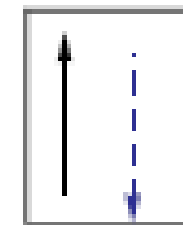


$1s^2$

Carbone dans **CH₄**



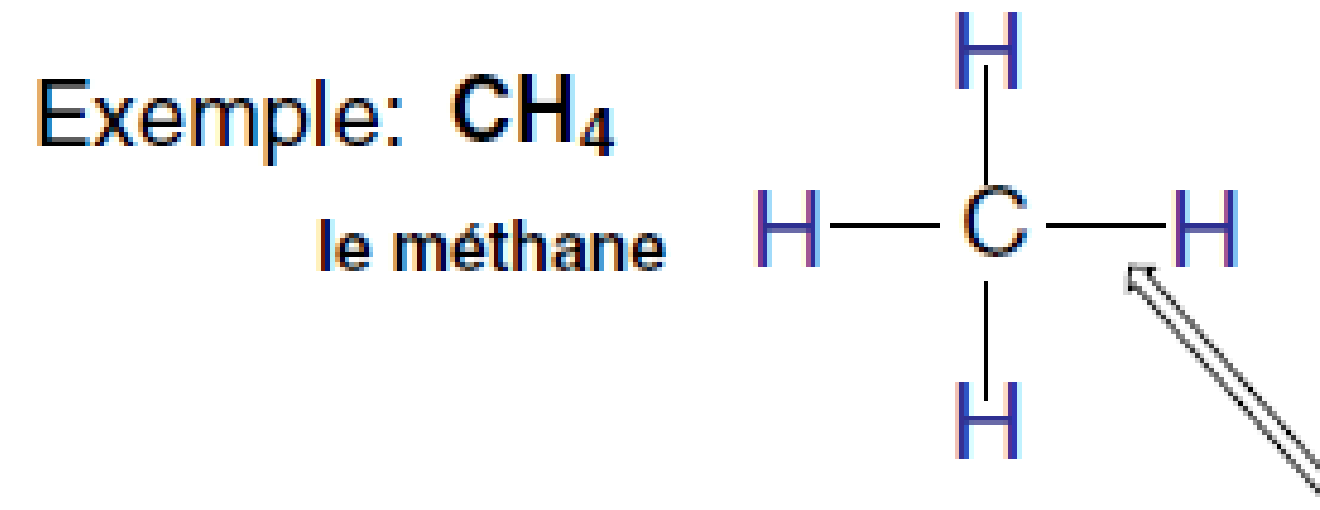
$1s^2$
couche 1



Chaque atome d'hydrogène met son électron en commun avec l'atome de carbone, et inversement pour le carbone, pour former 4 liaisons covalentes.

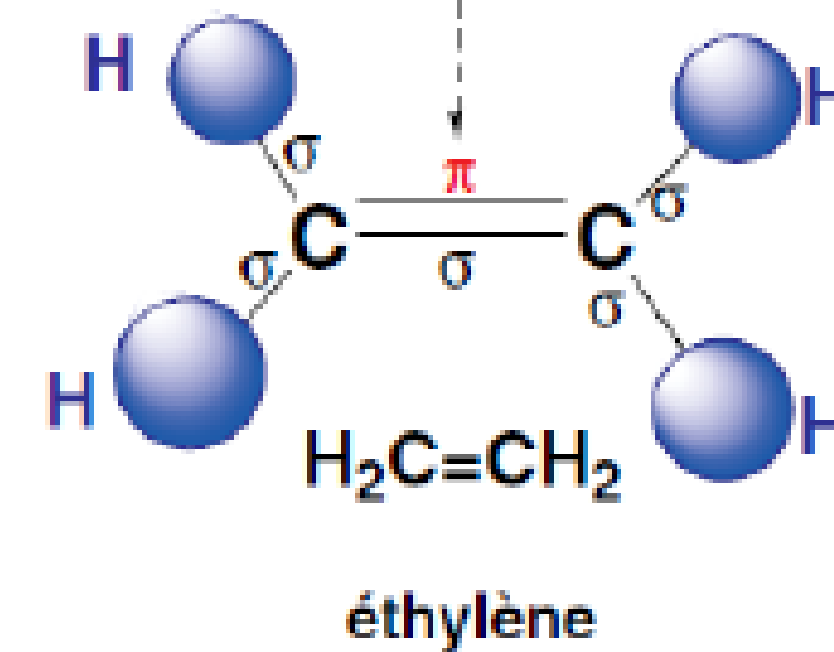
Hybridation sp^3

Dans le cas où un atome de carbone forme 4 liaisons simples σ avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp^3 ».



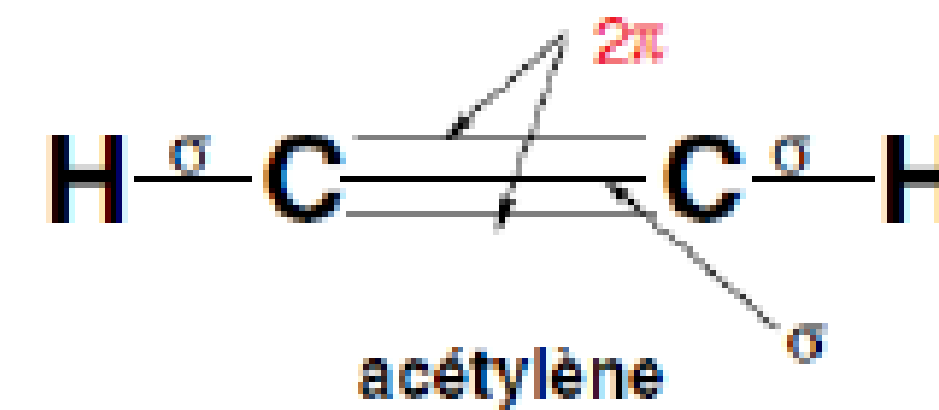
Hybridation sp^2

Dans le cas où un atome de carbone forme 3 liaisons simples σ et 1 liaison Π avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp^2 »



Hybridation sp

Dans le cas où un atome de carbone forme 2 liaisons simples σ et 2 liaison Π avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp »

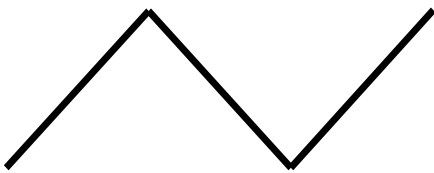


Représentations des molécules

Le chimiste utilise plusieurs représentations des molécules afin d'en exprimer différents points de vue.
L'intérêt de ces représentations est d'indiquer la nature et l'enchaînement des liaisons dans une molécule.

Formules Planes

Exemple : Butane : Formule brute : C_4H_{10}

Formules	Développée	Semi Développée	Simplifiée
	$\begin{array}{ccccccc} & H & H & H & H & & \\ & & & & & & \\ H & -C & -C & -C & -C & -H \\ & & & & & & \\ & H & H & H & H & & \end{array}$	$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	

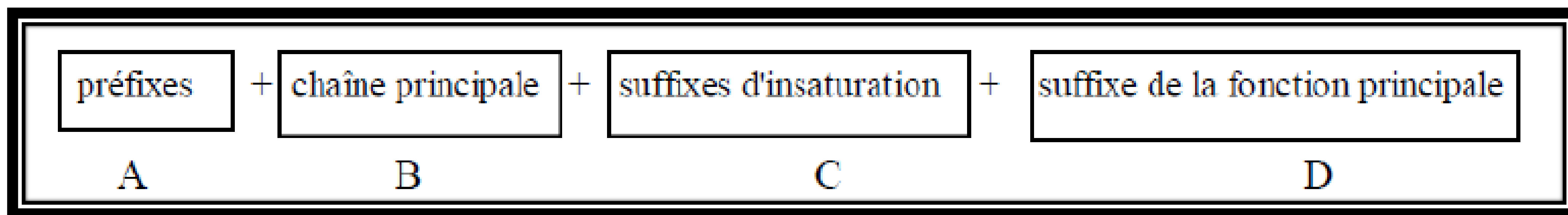
Remarque : la formule plane ne représente pas la structure spatiale

Nomenclature en chimie organique

- Trouver le nom d'une molécule connaissant la structure
- Trouver la structure d'une molécule connaissant le nom.

Afin de nommer les molécules, des règles très précises ont été élaborées par un organisme international appelé IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

En général, le nom d'un composé fonctionnel se forme à partir de celui de l'hydrocarbure correspondant y compris les insaturations, auquel on rajoute des préfixes et / ou des suffixes. Le nom d'un composé fonctionnel peut comporter quatre parties :



I- Hydrocarbure saturés acycliques : les alcanes

Ce sont des hydrocarbures acétyléniques de formule brute C_nH_{2n+2}

Nom : préfixe correspondant au nombre de carbone de la chaîne + terminaison ane

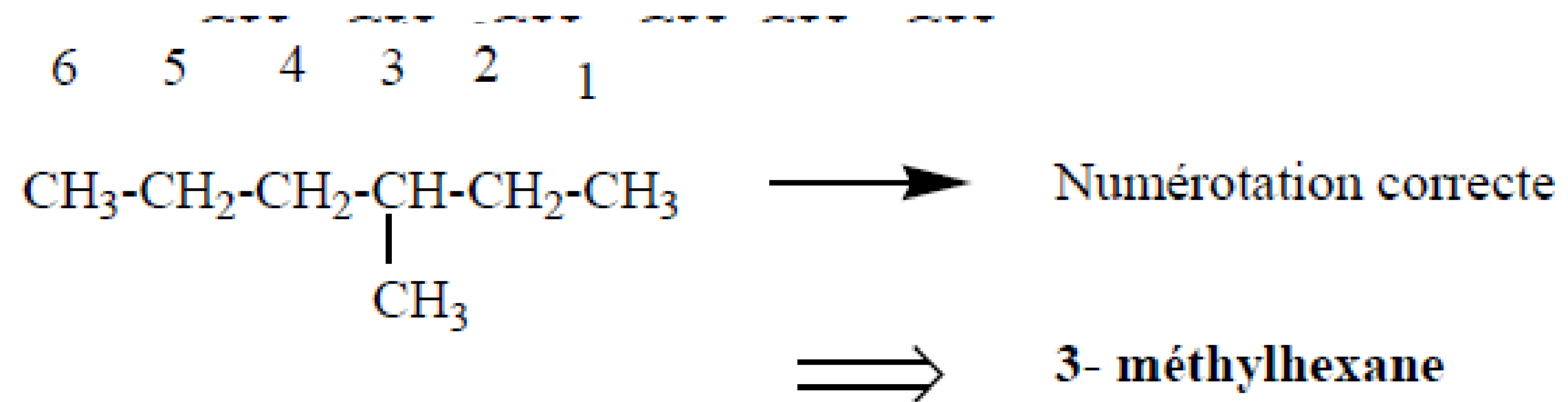
Ex : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ 4 carbones : préfixe **But**, terminaison : **ane** c'est **butane**

Nombre de carbone	Préfixe	Nombre de carbone	Préfixe
1	méth	8	oct
2	éth	9	non
3	prop	10	déc
4	but	11	undéc
5	pent	12	dodéc
6	hex	13	tridéc
7	hept		

II- Hydrocarbure saturés ramifier

- La chaîne principale est celle qui possède le nombre de carbone.
- Les indices indiquant l'emplacement des radicaux doivent être les plus petits possibles.

Exemple:



- Dans le nom, les substituants ne prennent pas de e ; terminaison yl
- Les substituant sont placés avant le groupe principal.
- S'il y a plusieurs groupes de substituants, ils sont placés par ordre alphabétique.

Nombre de substituants identiques

Préfixe

2

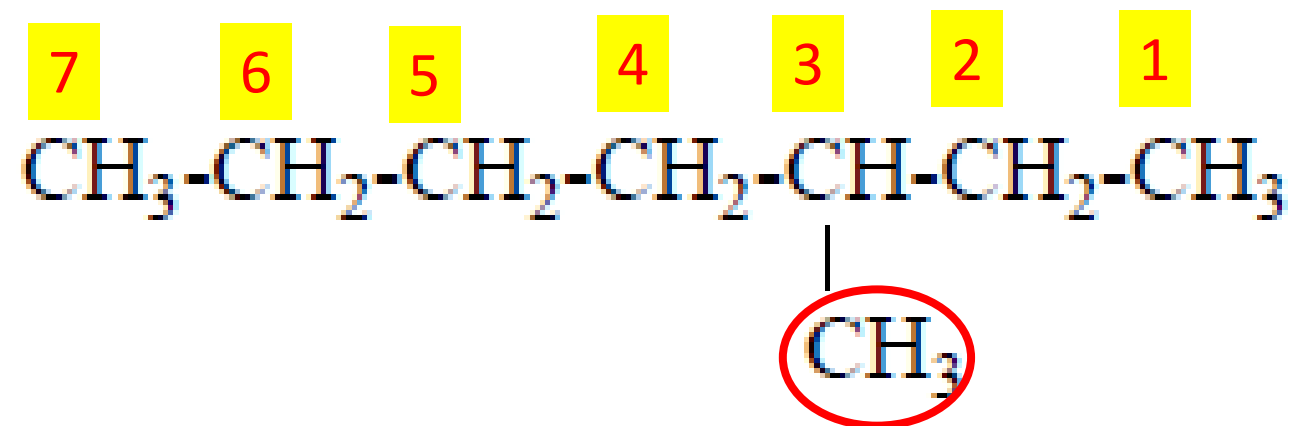
Di

3

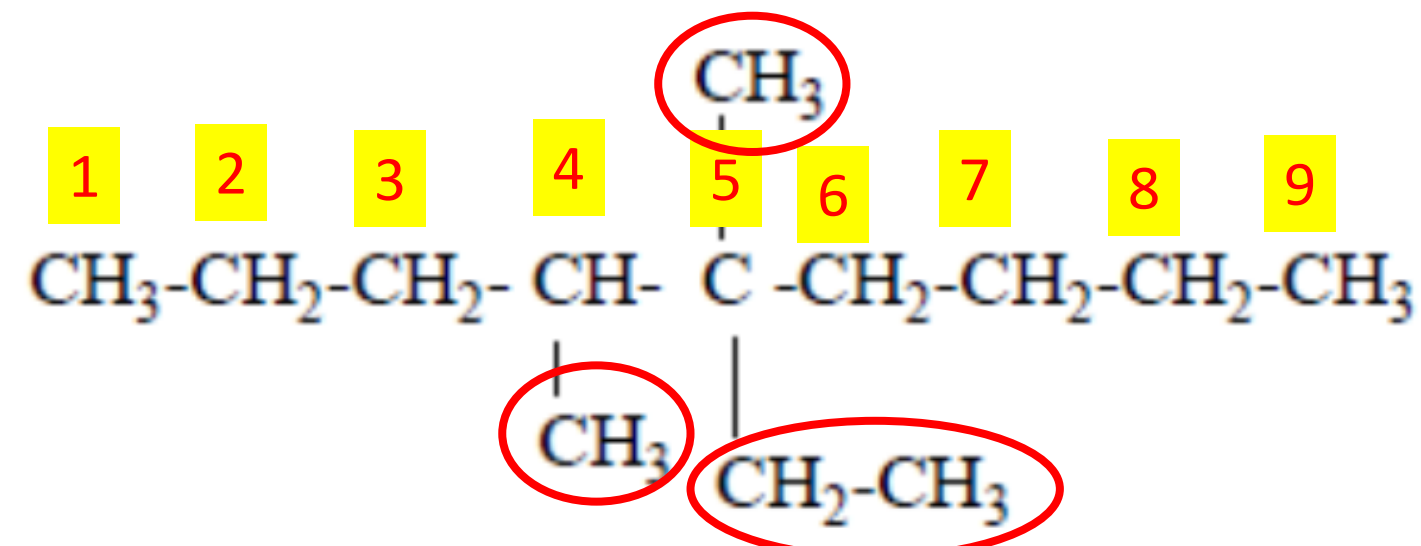
Tri

4

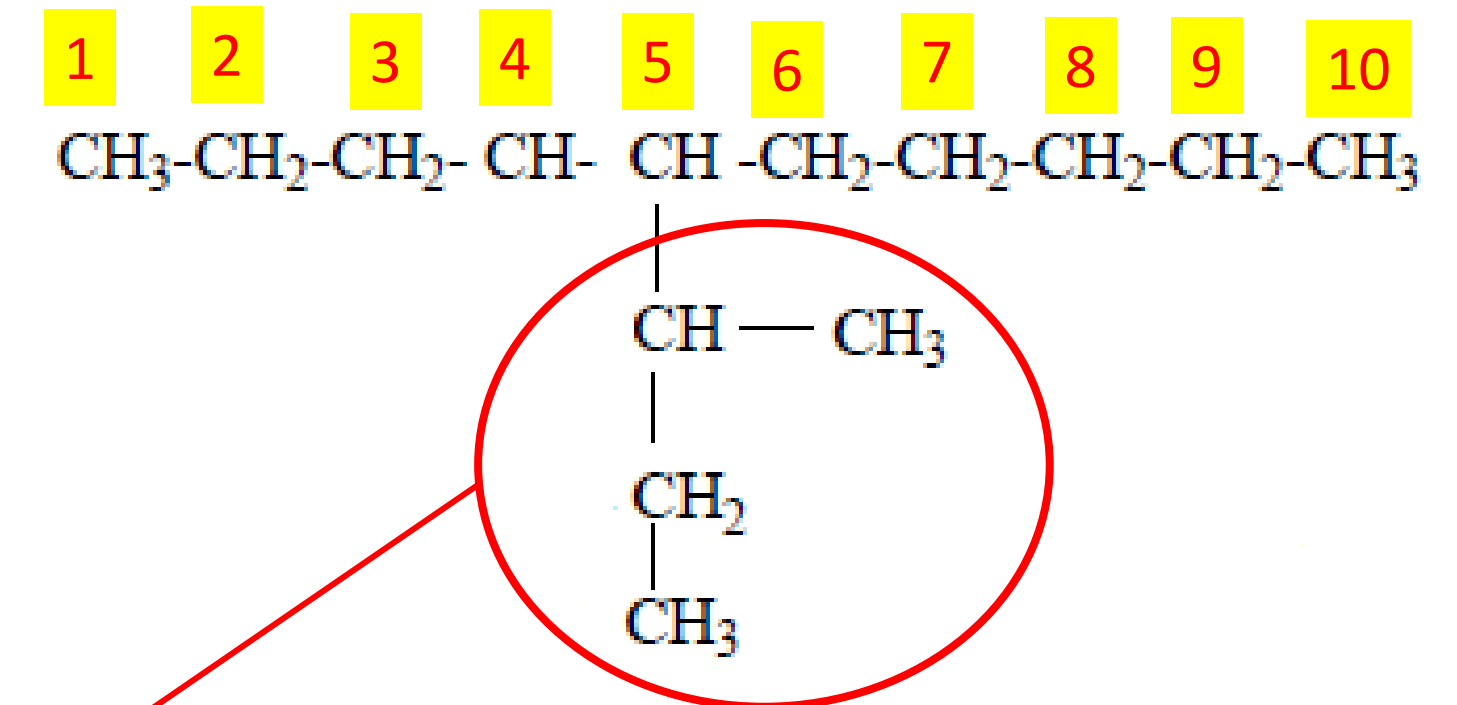
Tétra



3- méthylheptane

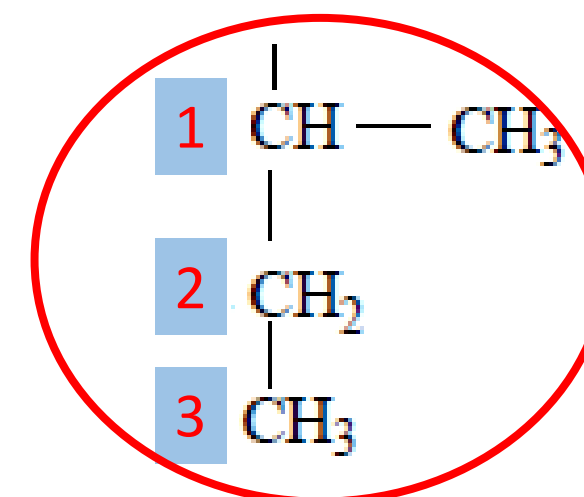


5-éthyl-4,5-diméthylnonane

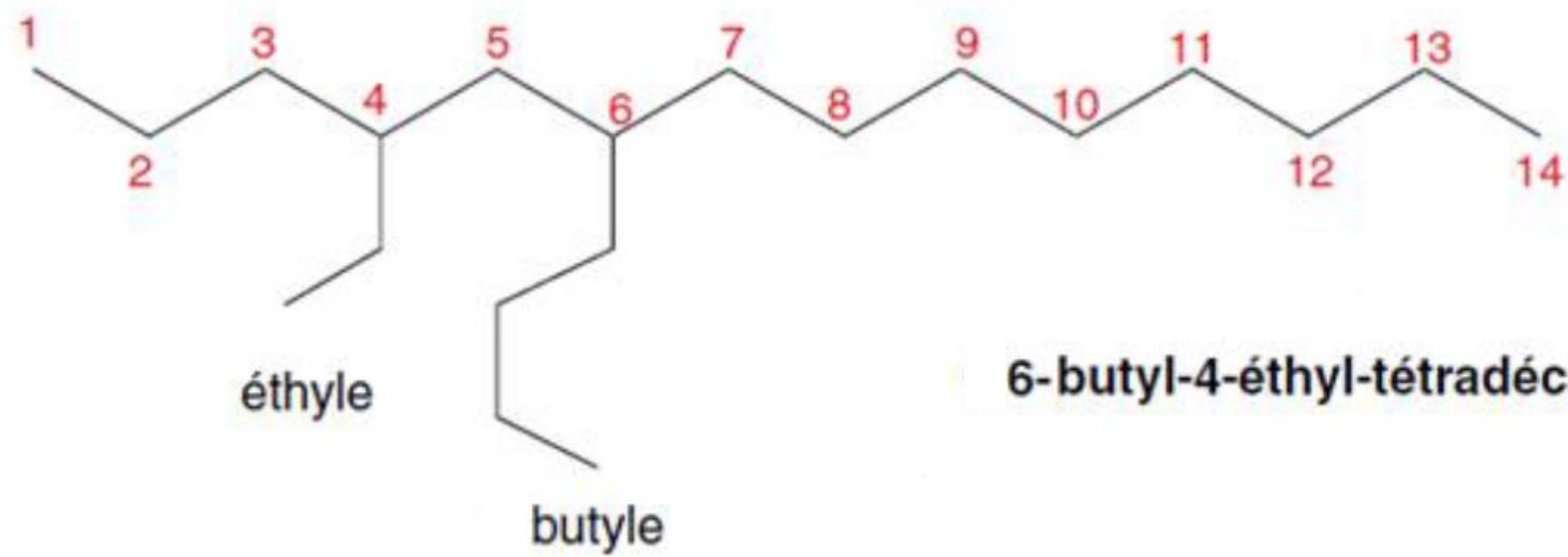


5-()-décane

5-(Méthylpropyl)-décane



1-Méthylpropane
Méthylpropyl



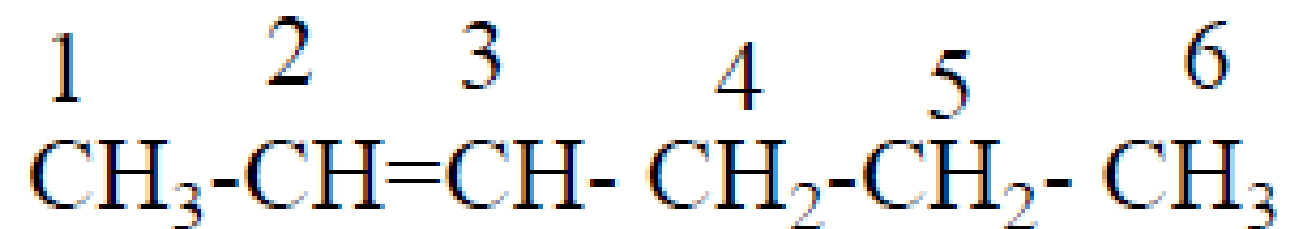
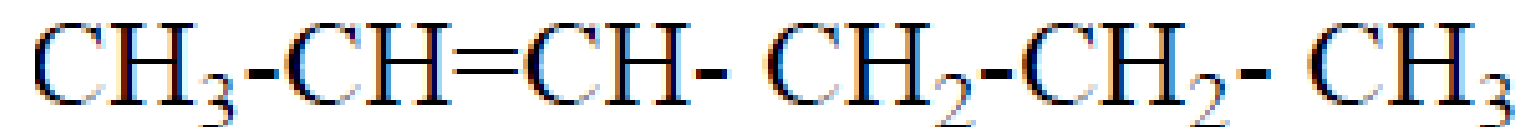
III- Hydrocarbures insaturés acycliques

1- les alcènes

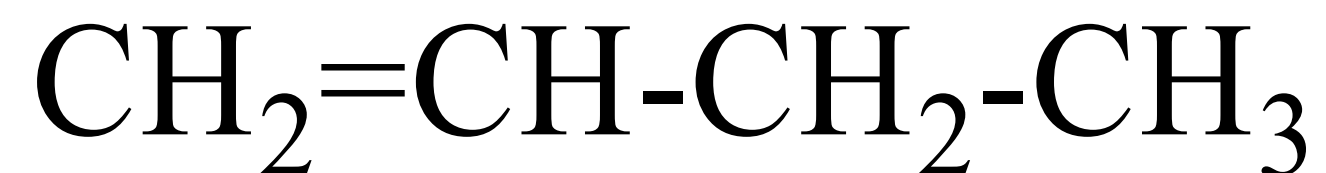
Ce sont des hydrocarbures acétyléniques de formule brute C_nH_{2n}

Le nom d'un hydrocarbure insaturé avec double liaison est formé par le préfixe de l'hydrocarbure saturé. La terminaison **ane** devient **ène**.

Exemple:



1 double liaison en position 2



but-1-ène

S'il y a plusieurs doubles liaisons, le composé est nommé de manière à donner l'indice le plus bas à l'ensemble des doubles liaisons. On ajoutera la lettre « a » et le nom sera : alca-x,y,z,.....-polyène.

Nombre de doubles liaisons

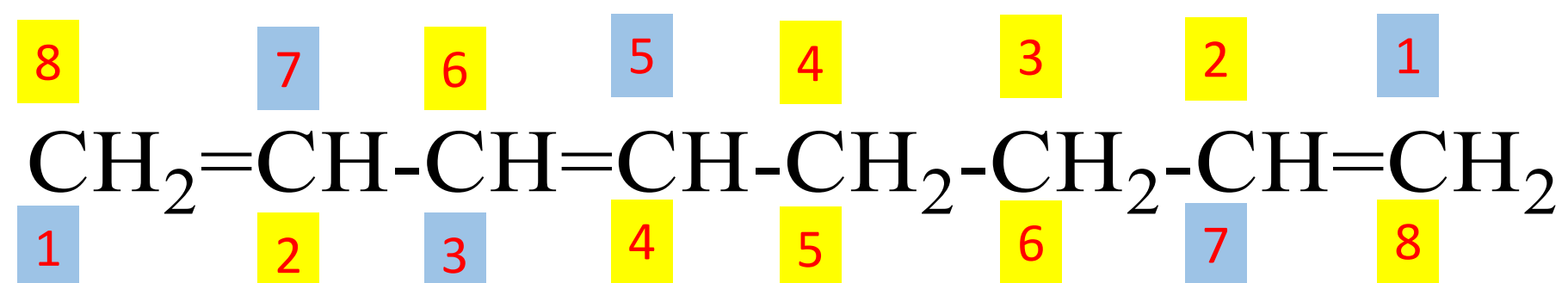
Terminaison

2

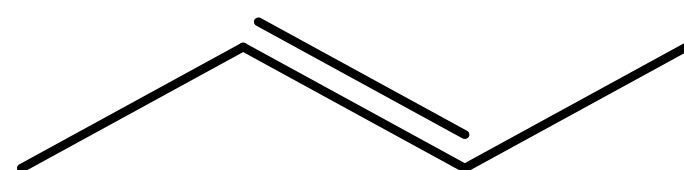
Diène

3

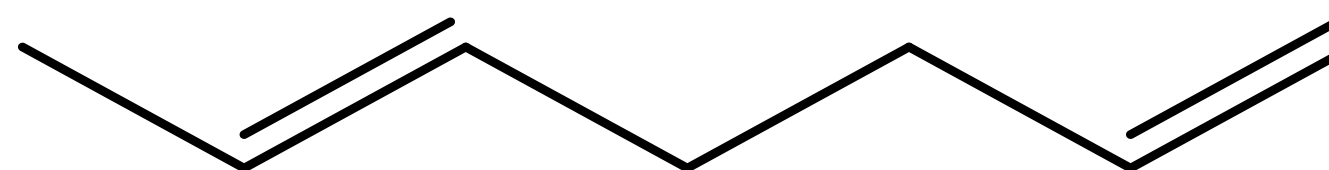
Triène



octa-1,3,7-triène



but-2-ène



hepta-1,5-diène

Dénomination nom systématique :

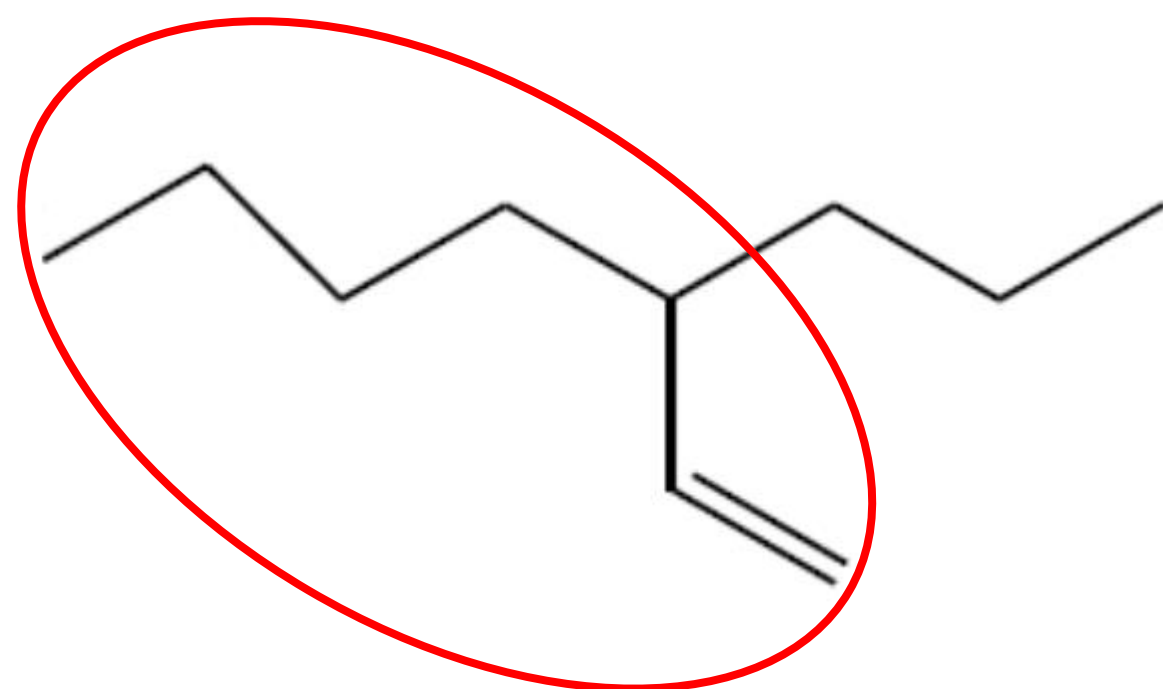


Vinyle et non éthényle

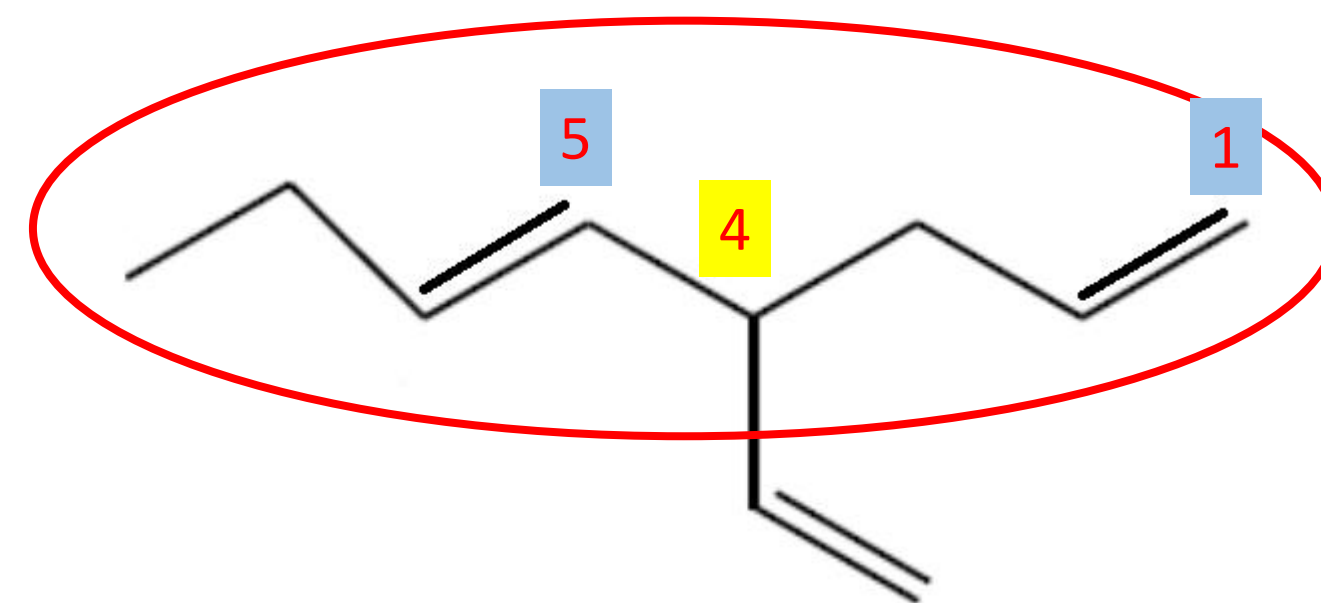


allyle et non prop-2-ényle

Exemple:



3-propylhept-1-ène

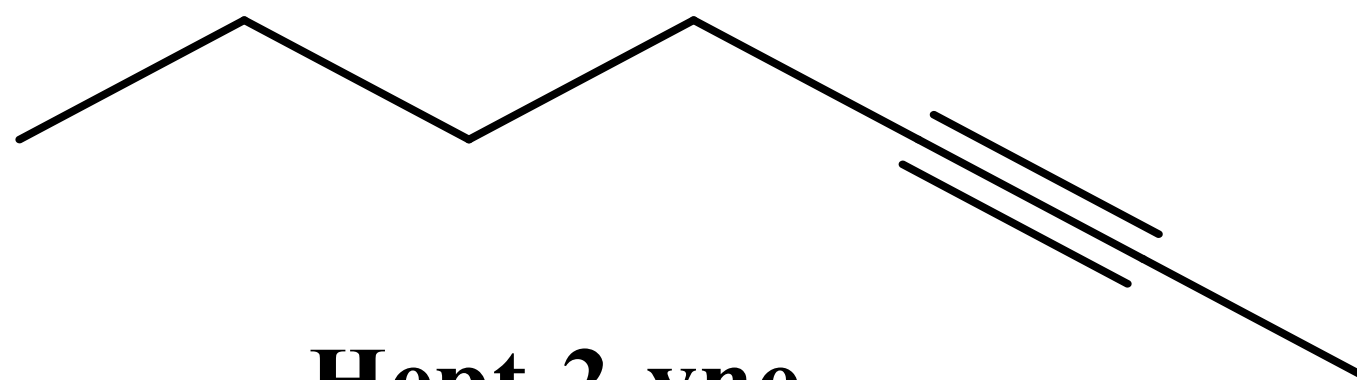


4-vinylocta-1,5-diène

2- les alcynes

Ce sont des hydrocarbures acétyléniques de formule brute C_nH_{2n-2}

Les règles exposées pour nommer les composés éthyléniques sont appliquées pour les alcynes

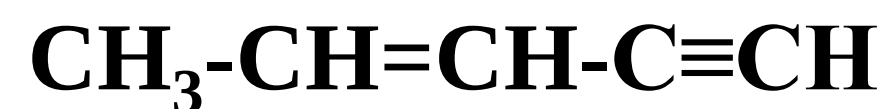


Hept-2-yne

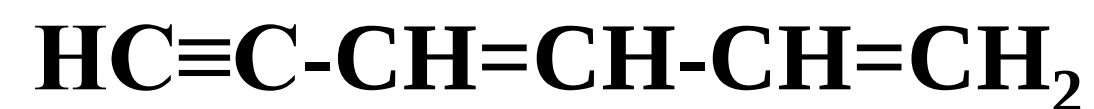
Composés comportant des doubles et des triples liaisons :

Lorsque des doubles et des triples liaisons se trouvent simultanément dans la même molécule, la chaîne principale est numérotée de manière à donner les indices les plus petits à l'ensemble des liaisons multiples et en cas de choix aux doubles liaisons. Le suffixe est : « p-én-q-yne ».

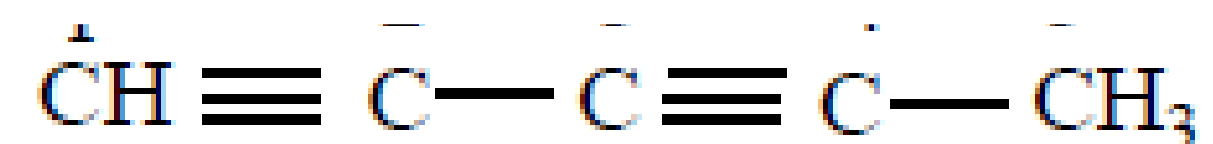
Exemple



pent-3-én-1-yne



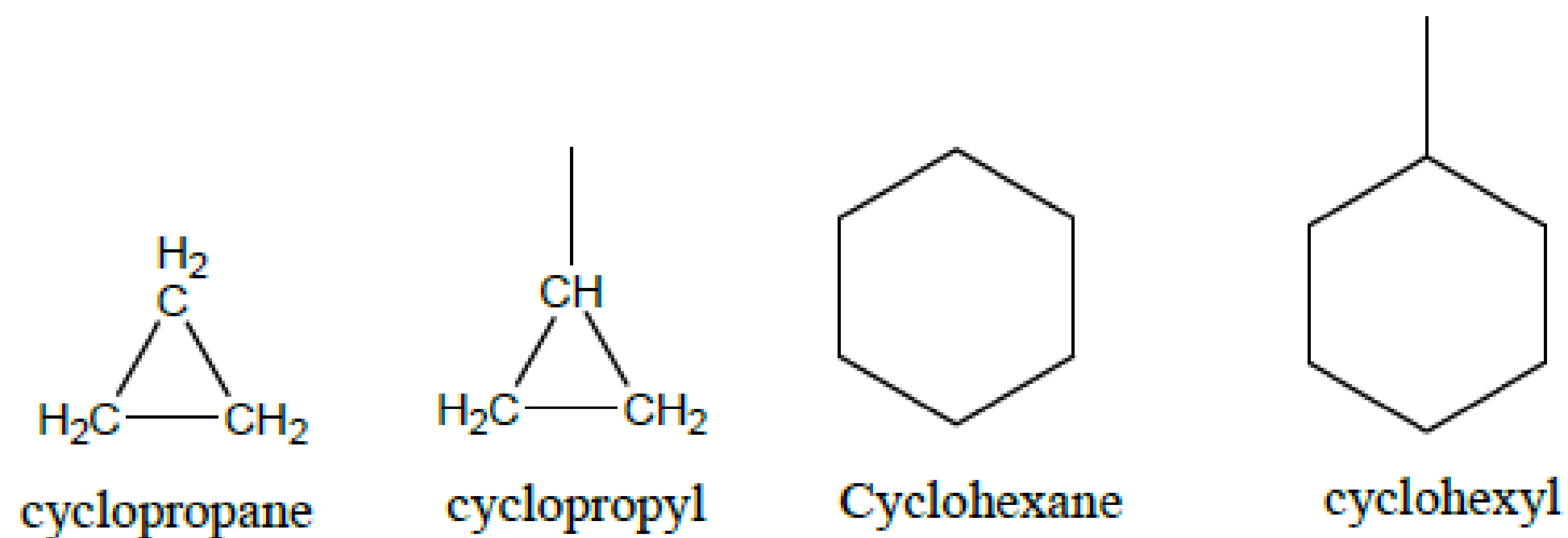
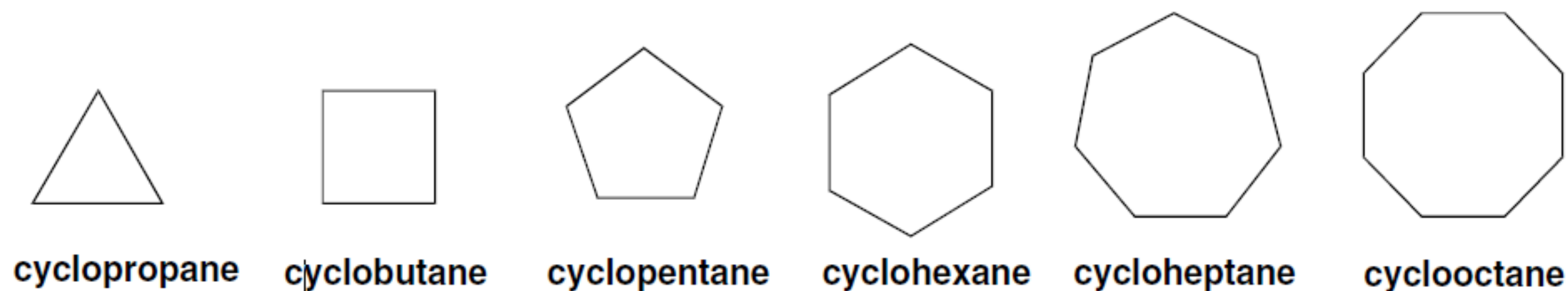
hexa-1,3-dién-5-yne



IV- Hydrocarbures monocycliques saturés et insaturés

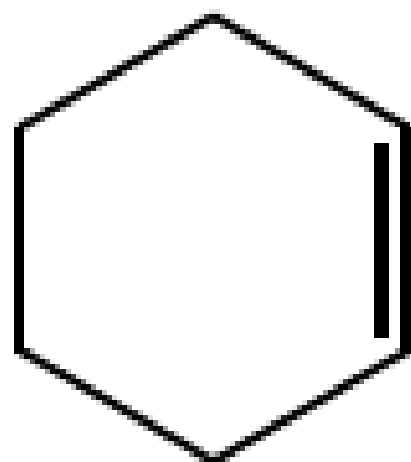
- Hydrocarbures monocycliques saturés

Les alcanes cycliques sont simplement désignés par le préfixe « **cyclo** » suivi du nom de l'alcane linéaire correspondant aux nombres de carbones du cycle : cyclopropane, cyclobutane, cyclohexane, cycloheptane

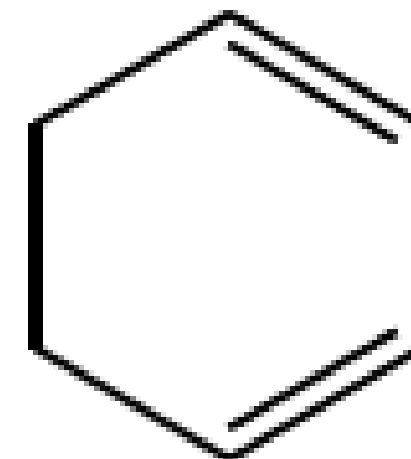


Hydrocarbures monocycliques insaturés

Exemple



cyclohexène

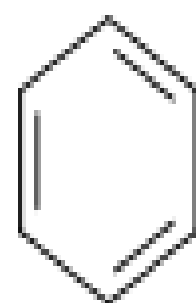


cyclohex-1,3-diène

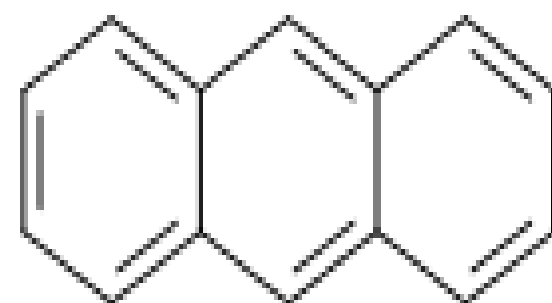
Hydrocarbures aromatiques

Ils possèdent, en général, des noms consacrés par l'usage, y compris certains de leurs dérivés substitués.

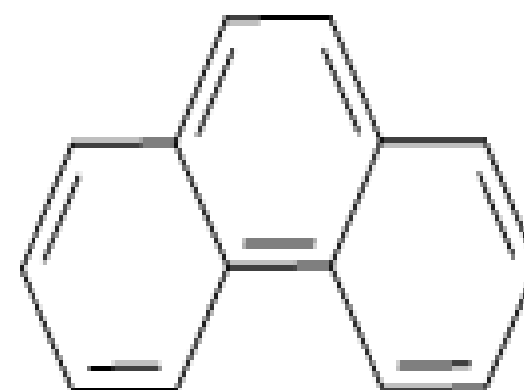
Exemples :



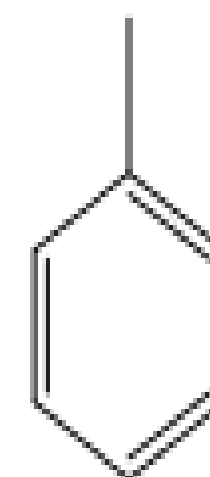
Benzène



Anthracène

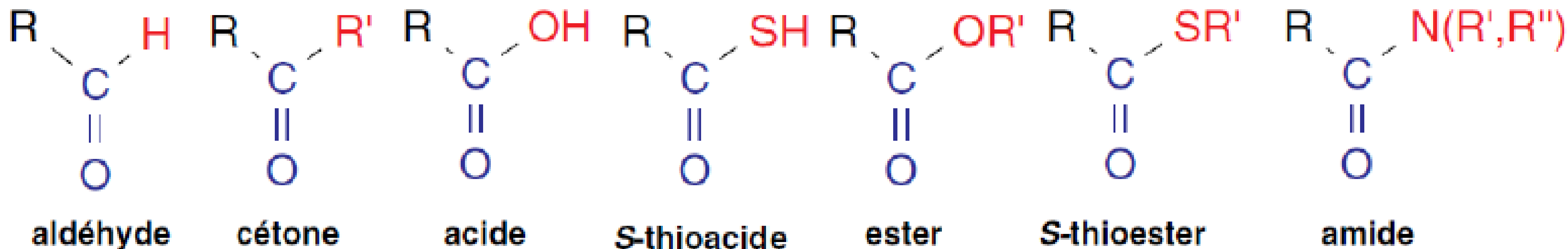


Phénanthrène



Toluène

Les fonctions chimiques



- Déterminer la fonction principale : suffixe
- Déterminer la structure de base : chaîne ou cycle
- Nommer les substituants
- Numéroter la chaîne
- Assembler les noms des substituants selon l'ordre alphabétique

Fonctions monovalentes

Ce sont des fonctions dans lesquelles le groupe fonctionnel remplace un seul atome d'hydrogène de la chaîne carbonée.

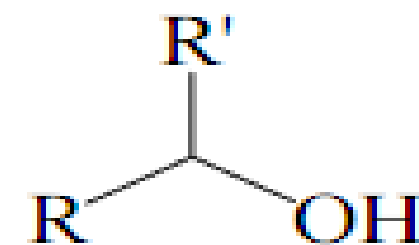
Fonction alcool (R-OH)

Le groupe fonctionnel d'une fonction alcool est le groupe hydroxyle OH. Il existe trois classes d'alcools, selon la classe du carbone porteur de l'hydroxyle :

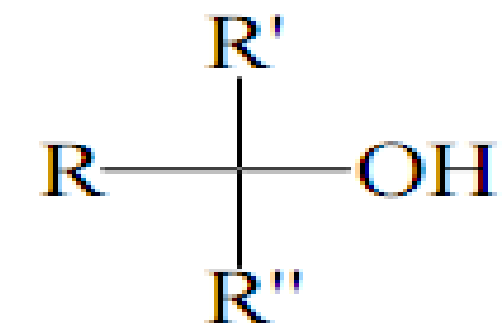
Alcool primaire :



Alcool secondaire :

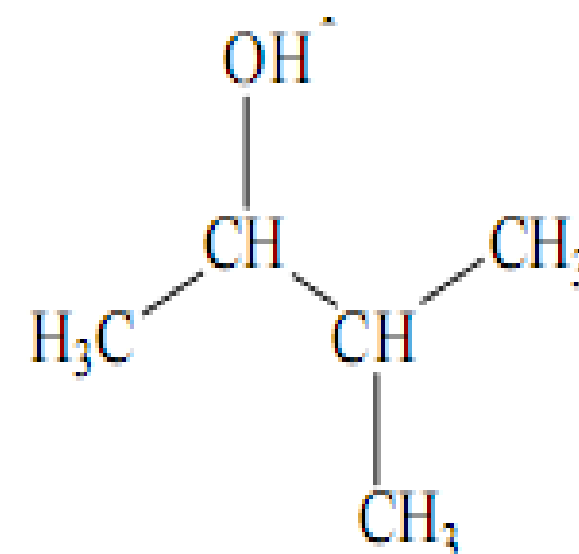


Alcool tertiaire :



Le nom d'un alcool adopte la terminaison « **ol** ». La position de la fonction dans la chaîne précède cette terminaison, encadrée par deux tirets.

Exp



3-méthylbutan-2-ol

Fonction dérivées

Les éther-oxydes, appelés aussi plus simplement éthers: $R-O-R'$

Un étheroxyde se nomme « **alcoxyalcane** », le préfixe alcoxy désignant R' et alcane R .



Les thiols: $R-SH$

- **Fonction thiol : $R-SH$.**

Ils ont les mêmes classes que les alcools. On remplace le suffixe « **ol** » de la fonction alcool par le suffixe « **thiol** ».

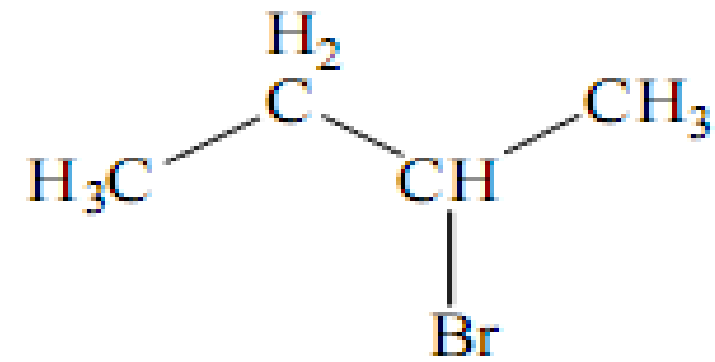
Exp



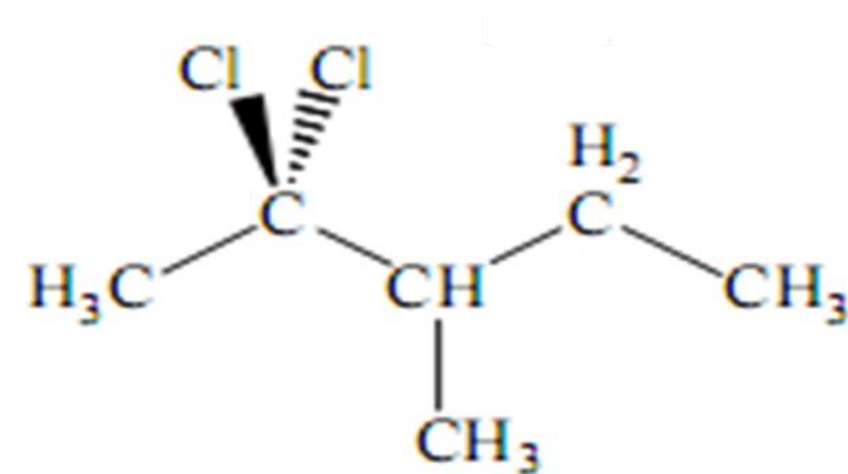
Fonction halogénée: R-X avec X= F, Cl, Br ou I

Les hydrocarbures halogénés sont appelés « **halogénoalcanes** » ou « **halogénures d'alkyles** ». Un préfixe indique la nature de l'halogène avec son indice de position sur l'alcane qui le porte.

Exp



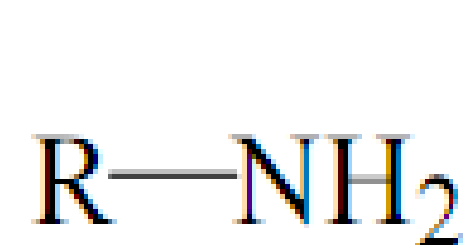
2-bromobutane



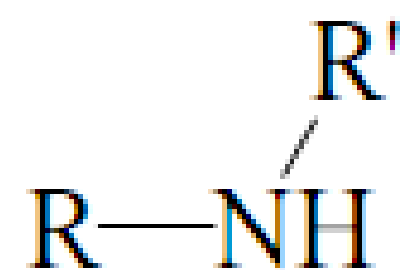
2,2-dichloro-3-méthylpentane

Fonction Amine: R-N- avec azote trivalent

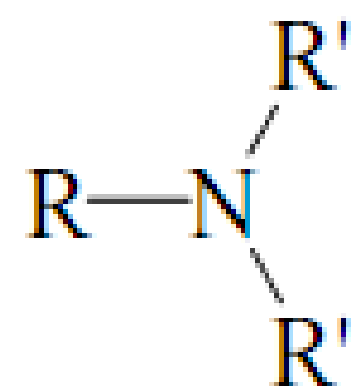
La classe est définie par celle de l'atome d'azote :



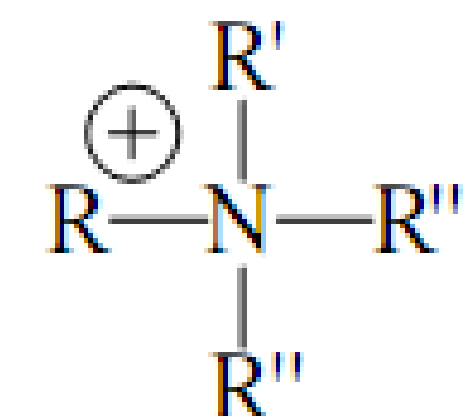
Amine primaire



Amine secondaire



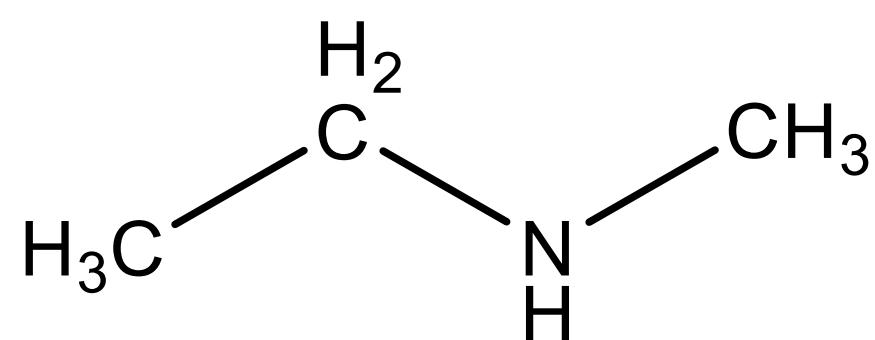
Amine tertiaire



Ammonium quaternaire

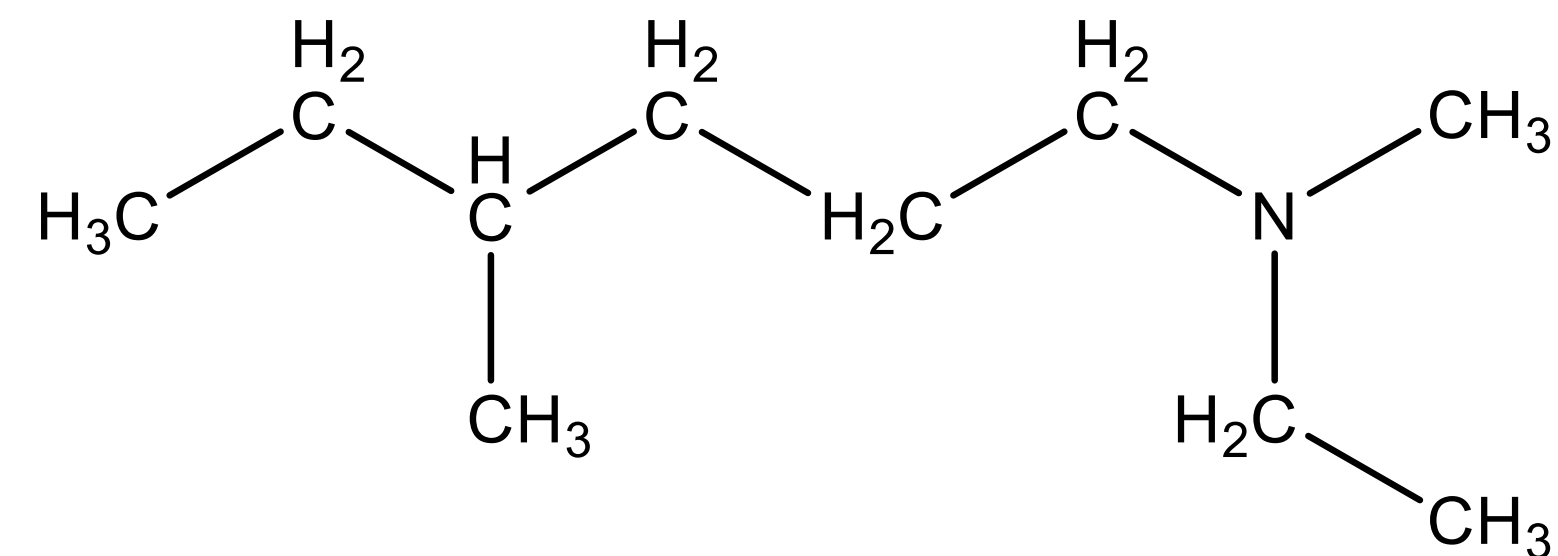
Le nom porte en suffixe “ **amine** ”, après élision du **e** final de l'alcane :

Exp



N-méthyléthanamine

Amine secondaire



N-éthyl-N-méthyl-4-méthylhexanamine
(amine tertiaire)

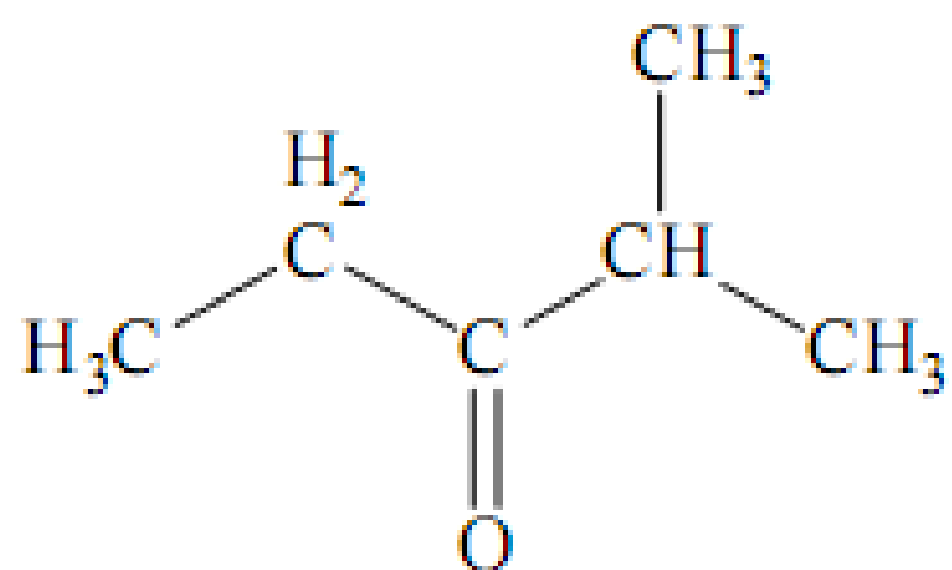
Fonctions bivalentes

Le(s) hétéroatome(s) y remplace(nt) deux atomes d'hydrogène du même atome de carbone de la chaîne carbonée.

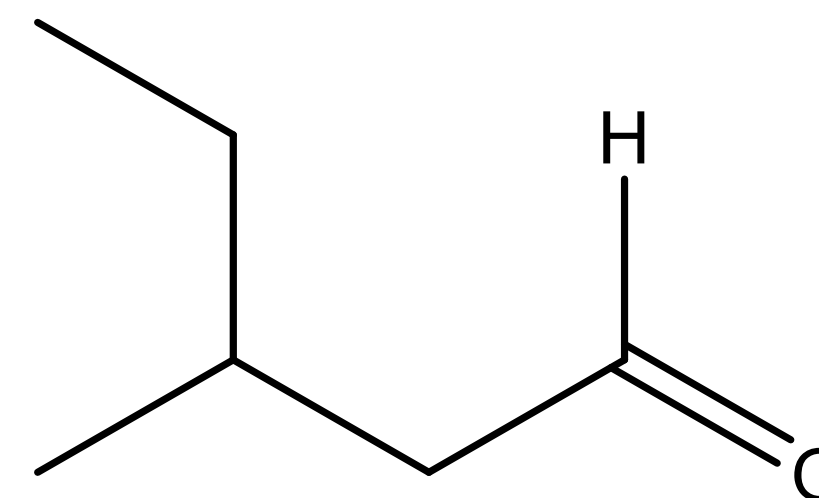
Fonctions bivalentes oxygénées: fonctions carbonyles (-C=O)

On distingue :

- **les aldéhydes** : **R-CHO** ; le nom comporte le suffixe “ **al** ”, sans indication de position. Exemple : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ = propanal.
- **les cétones** : **R-CO-R'** ; le nom comporte le suffixe “ **one** ” précédé de la position.



2-méthylpentan-3-one



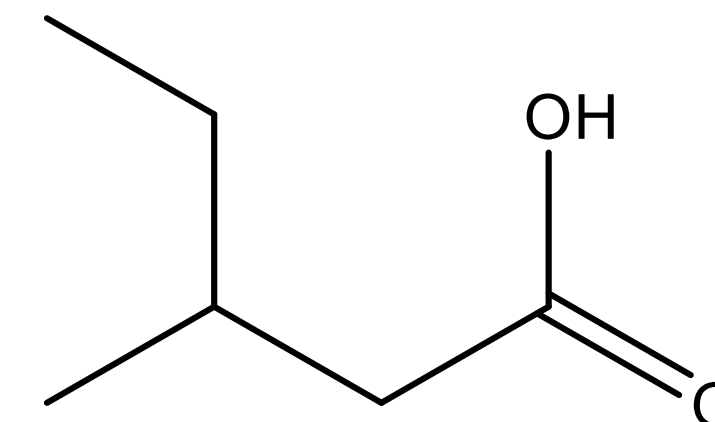
3-méthylpentanal

Fonctions trivalentes

Le(s) hétéroatome(s) y remplace(nt) trois atomes d'hydrogène du même atome de carbone de la chaîne carbonée.

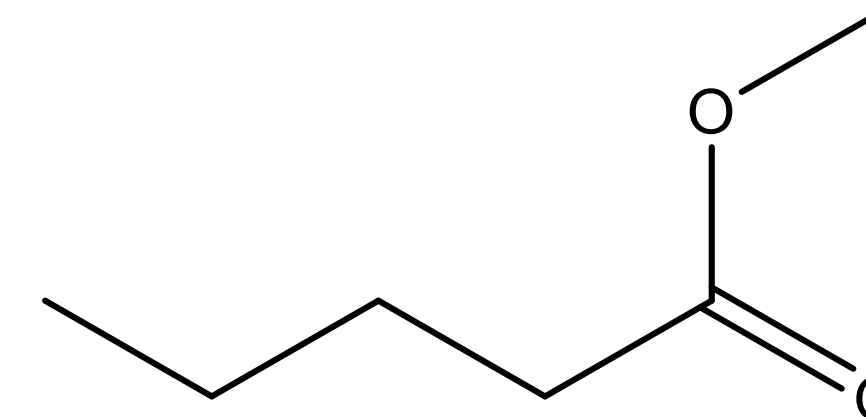
Fonctions trivalentes oxygénées

On distingue : la fonction acide carboxylique : RCOOH

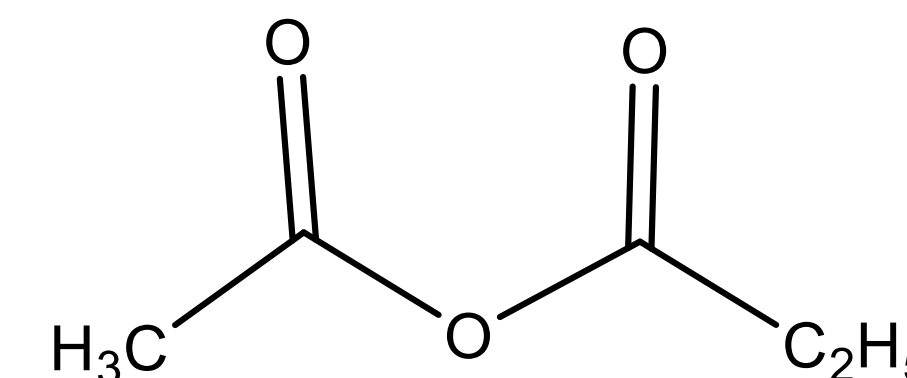


Et les fonctions dérivées directes :

- fonction ester : $\text{R-COOR}'$



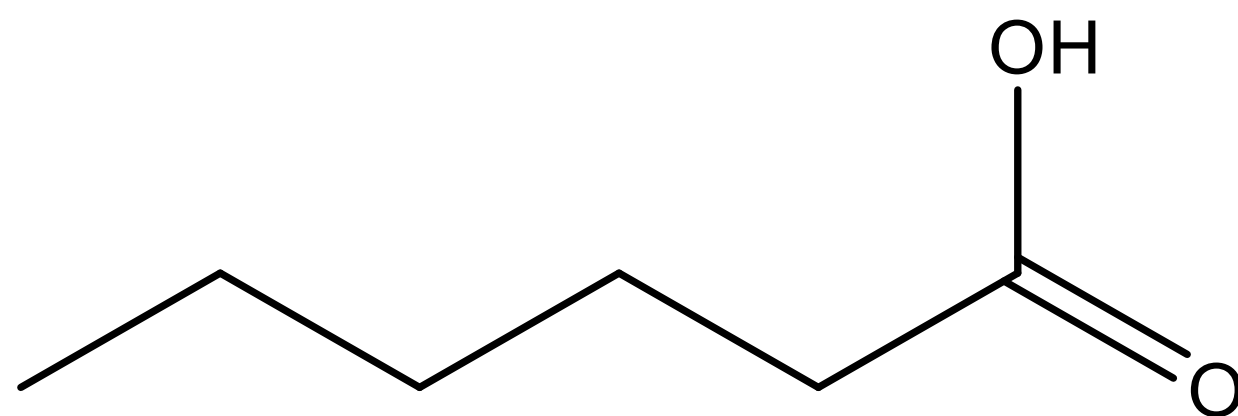
- fonction anhydride d'acide



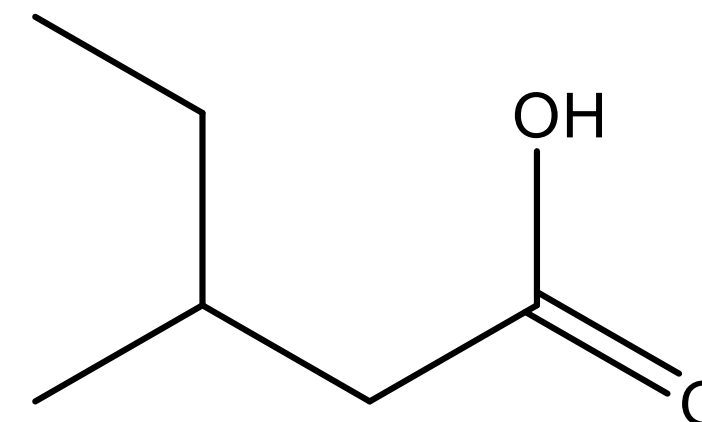
Les acides carboxyliques

L'acide est nommé en remplaçant le "e" final du nom de l'hydrocarbure correspondant par "**oïque**" et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot acide. La chaîne principale de l'hydrocarbure est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe -COOH, puis d'après les critères habituels. L'atome de carbone du groupe -COOH (carbone fonctionnel) porte toujours le numéro 1.

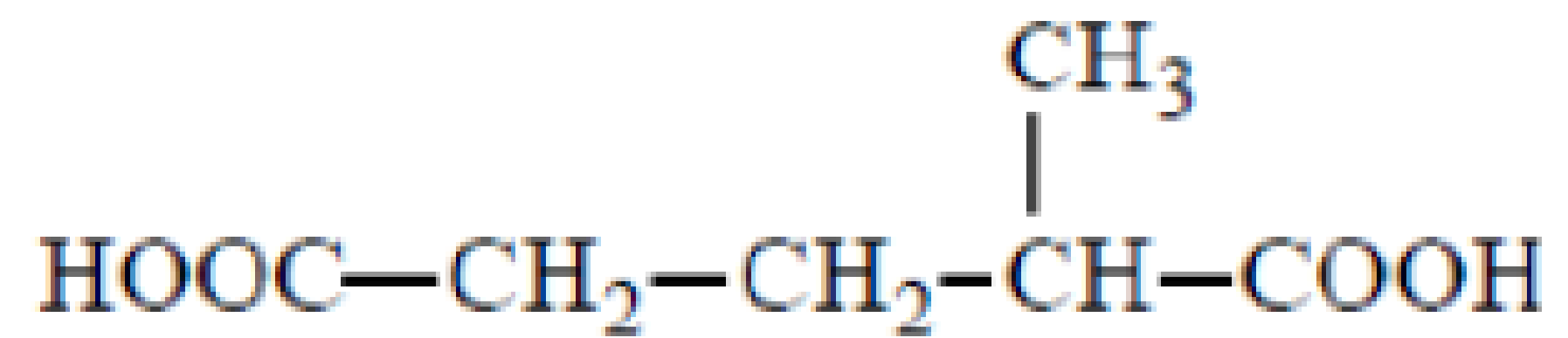
Exp



acide hexanoïque



acide 3-méthylpentanoïque

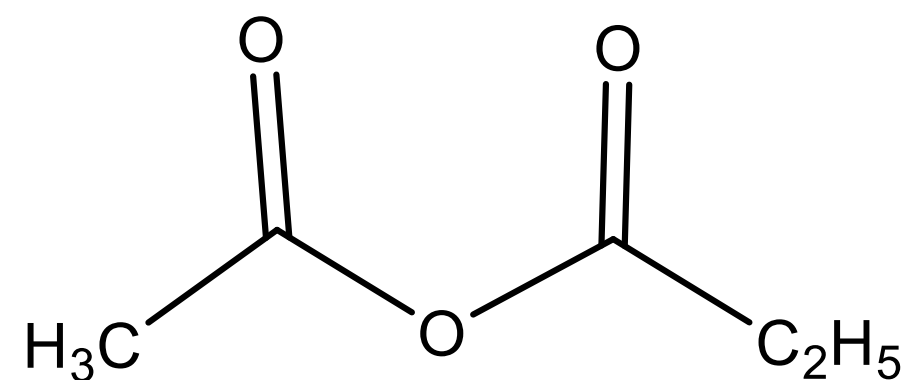


acide 2-méthylpentanedioïque

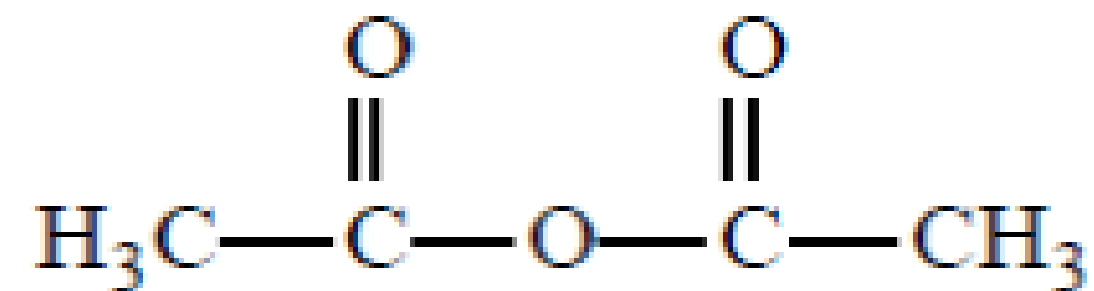
Les anhydrides d'acides

Les anhydrides mixtes (substituants différents) sont nommés en faisant suivre le mot anhydride du nom des deux acides, privés du mot acide, séparés par un tiret et cités dans l'ordre alphabétique.

Exp



anhydride éthanoïque-propanoïque

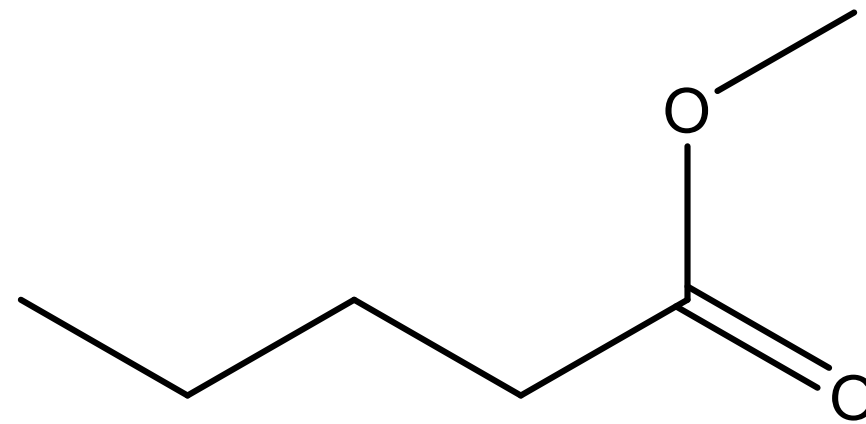


anhydride éthanoïque

Les esters

Les esters sont nommés en remplaçant, dans le nom de l'acide, la terminaison « **oïque** » par la terminaison "**ate** " (**Alcanoate d'alkyle**).

Exp



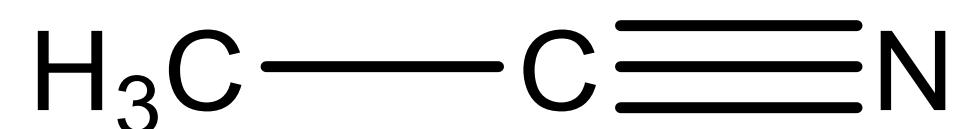
pentanoate de methyl

Fonctions trivalentes azotée: fonction nitrile



Les mono- et dinitriles dans lesquels le groupe $C\equiv N$ remplace le groupe $COOH$ d'un acide sont nommés en ajoutant le suffixe “ **nitrile** ” ou “ **dinitrile** ” au nom de l'hydrocarbure dont le nom de l'acide dérive.

Exp



éthanenitrile



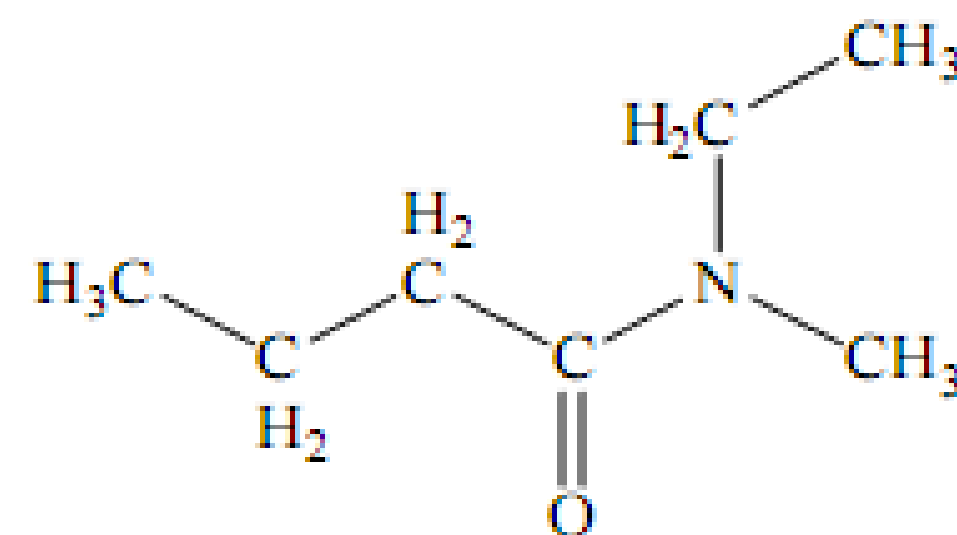
hexanedinitrile

Fonctions trivalentes mixtes

- Fonction amide (R-CO-NRR')

Le suffixe “ **amide** ” remplace le suffixe “ oïque ”, l'éventuelle substitution de l'azote est traitée comme dans le cas des amines.

Exp



N-éthyl-N-méthylbutanamide

- Fonction chlorure d'acide (R-CO-Cl)

Le suffixe “ oïque ” est remplacé par “ **oyle** ”.

Exp



Chlorure de butanoyle

Méthode de construction du nom d'une molécule comportant plusieurs groupes fonctionnels

On détermine

1) Le ou les groupes prioritaires, qui servira(ont) au suffixe

(Le tableau de la page suivante indique l'ordre de priorité des différentes fonctions usuelles, ainsi que le préfixe de fonction lorsque celle-ci n'est pas prioritaire.)

2) La chaîne principale (base de la numérotation)

Elle doit comprendre, dans l'ordre de priorité :

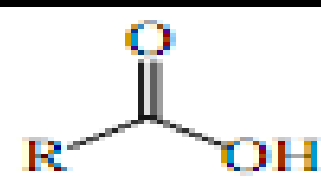
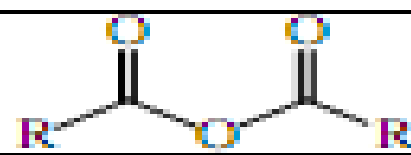
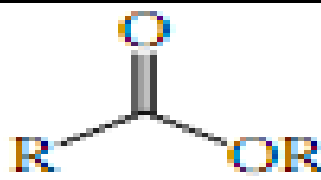
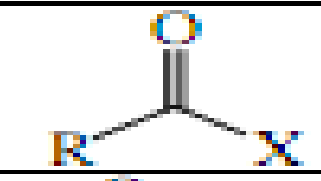
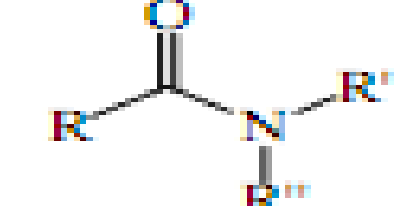
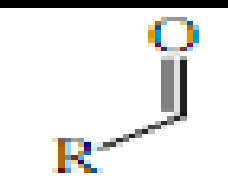
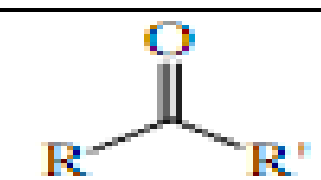
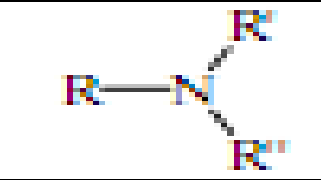
- le (ou) les groupe(s) principaux,
- le nombre maximal de liaisons multiples,
- la chaîne hydrocarbonée de longueur maximale,
- les plus petits indices de position pour les groupes principaux,
- le nombre maximal de substituants désignés par des préfixes.

3) Les ramifications et substituants divers.

Ils sont désignés par des préfixes appropriés. Ceux-ci sont écrits dans le nom par ordre alphabétique précédé, le cas échéant, des préfixes multiplicatifs (bi, tri, tétra...).

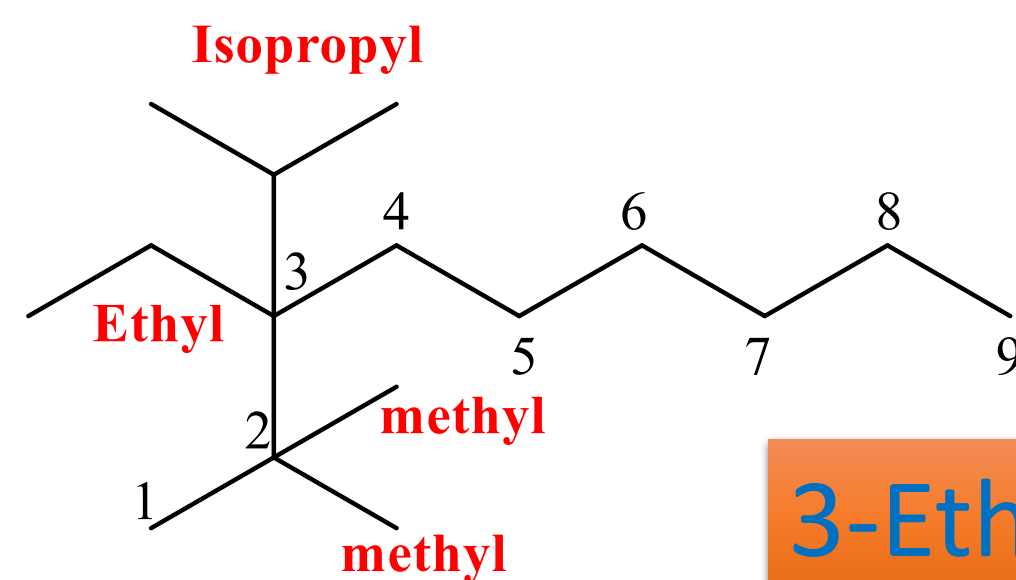
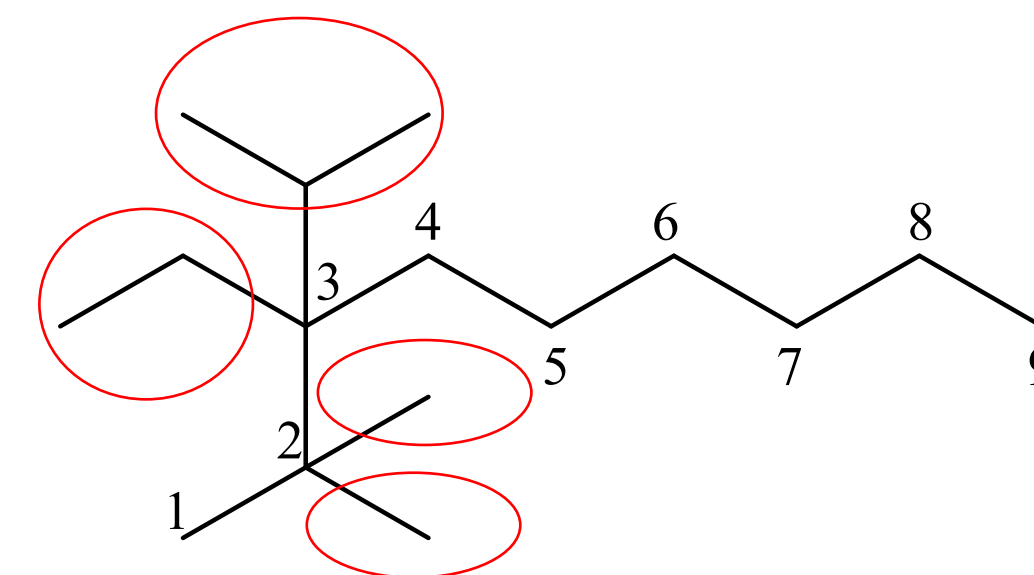
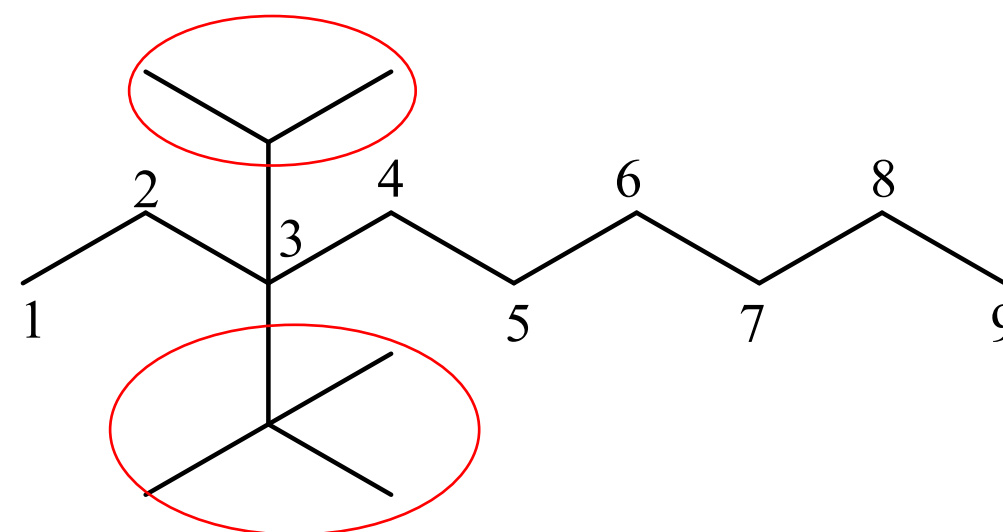
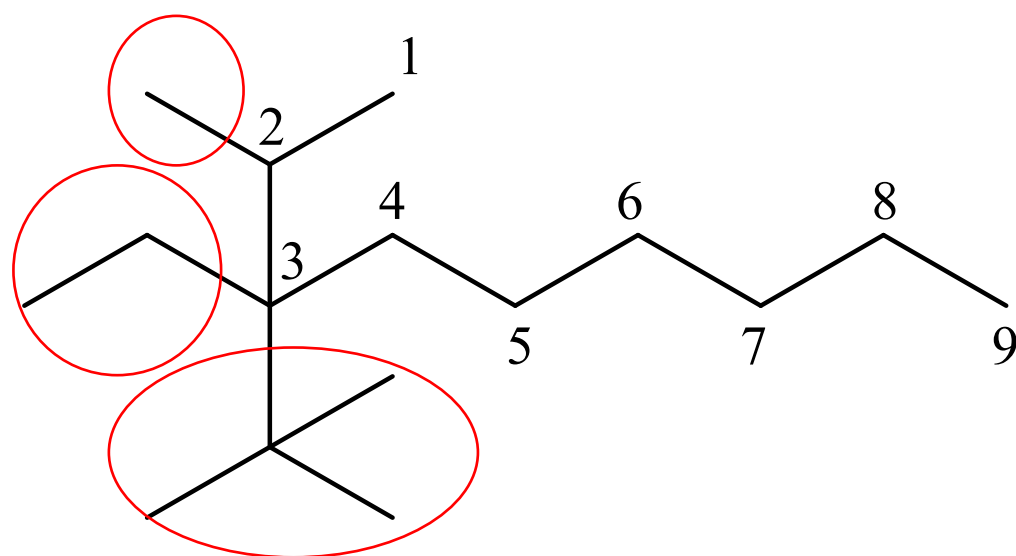
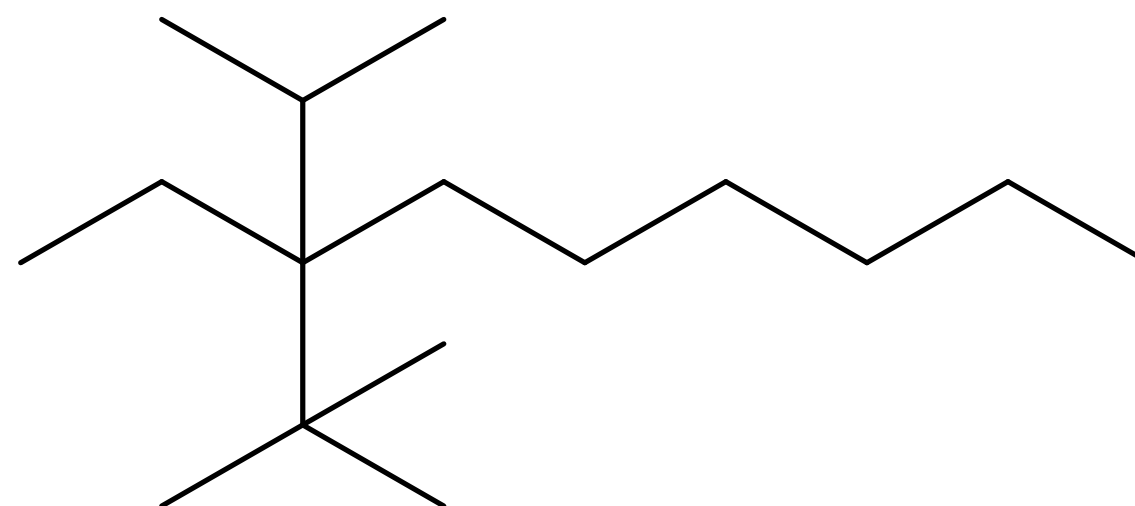
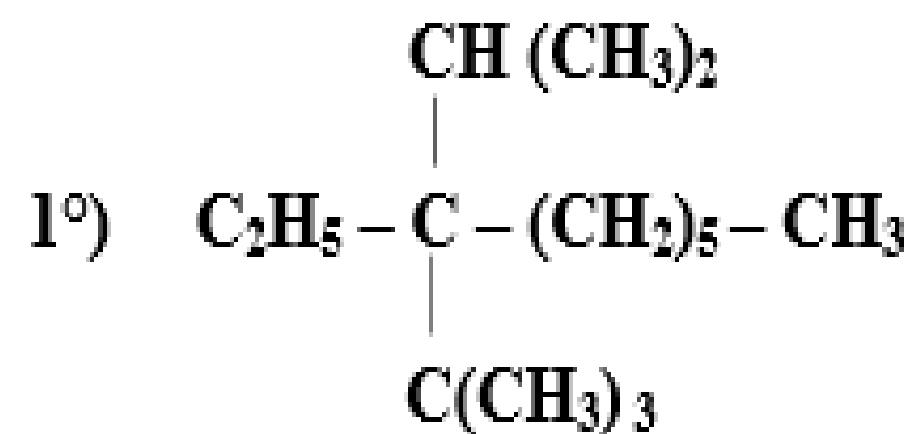
On rappelle qu'un groupe fonctionnel figurant en préfixe peut porter un nom différent de celui qu'il a en suffixe

Exemples : $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$
 $\text{CH}_3\text{-CHOH-CHO}$
 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$

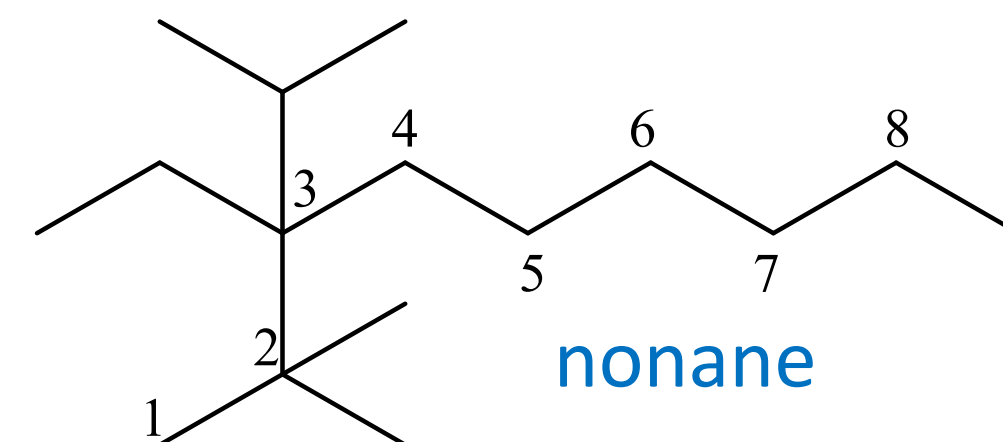
Nom générique	Formule	Suffixe	Préfixe
Acide carboxylique		Acide alcanoïque	Carboxy-
Anhydride		Anhydride alcanoïque	Acyloxy-
Ester		Alcanoate d'alkyle	Alkyloxycarbonyle-
Halogénure d'acyle		Halogénure d'alcanoyle	Halogénoformyle-
Amide		Alcanamide	Alcanamido-
Nitrile	$\text{R-C}\equiv\text{N}$	Alcannitrile	Cyano-
Aldéhyde		-al	Formyle-*
Cétone		-one	Oxo-*
Alcools et phénols	R-OH	-ol	Hydroxy-
Thiols	R-SH	-thiol	Mercapto-
Amines primaires secondaires tertiaires		alkylamine N-alkylamine N, N-dialkylamine	Amino- N-alkylamino N, N-dialkylamino
Ethers-oxydes	R-O-R'	Ether	Alkoxy-
Halogénoalcanes	R-X	-	Halogéno-

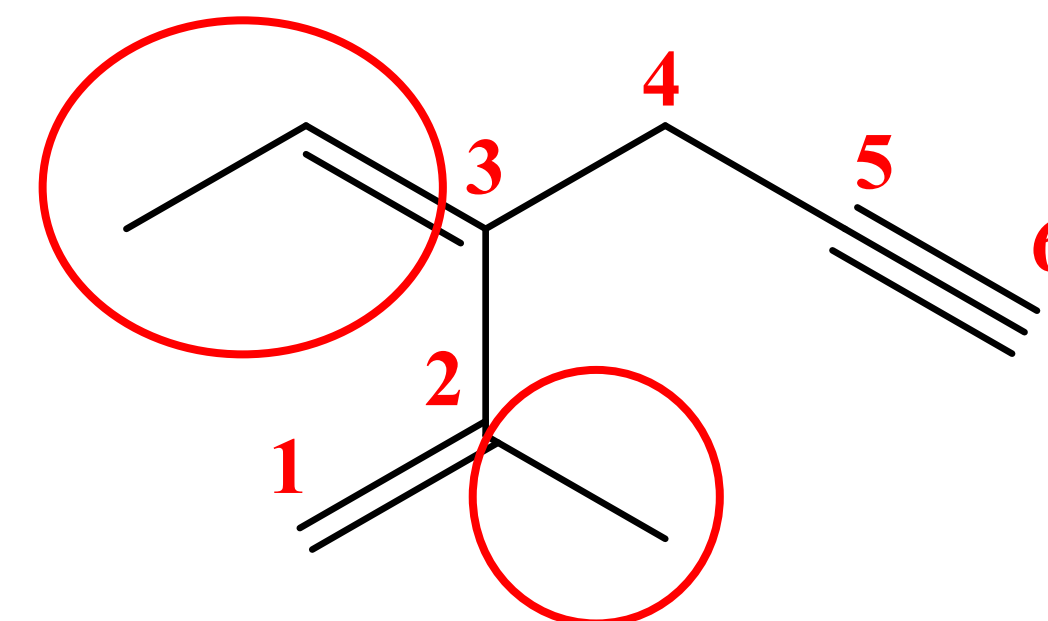
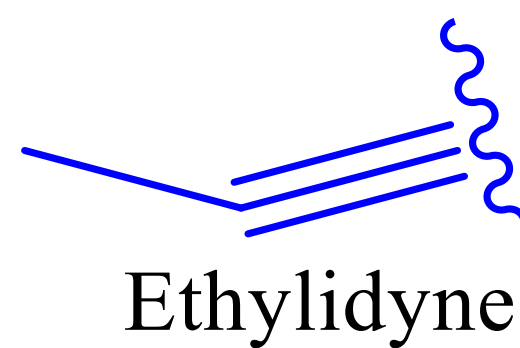
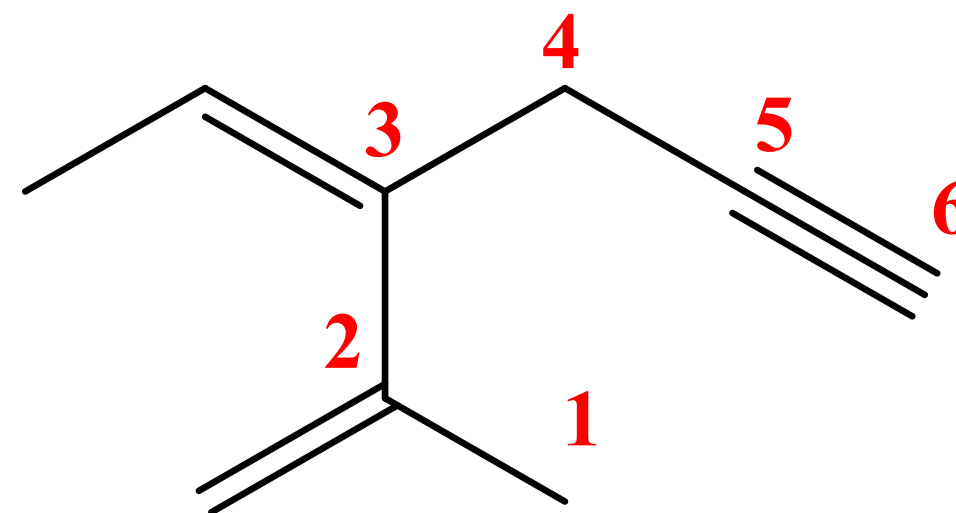
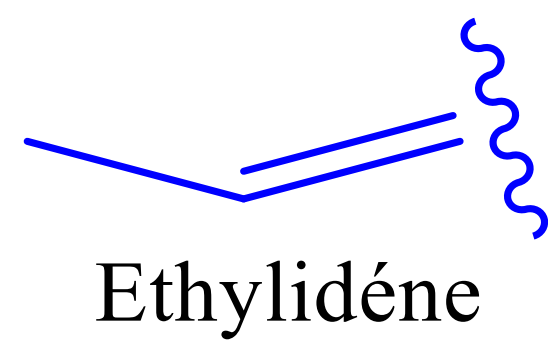
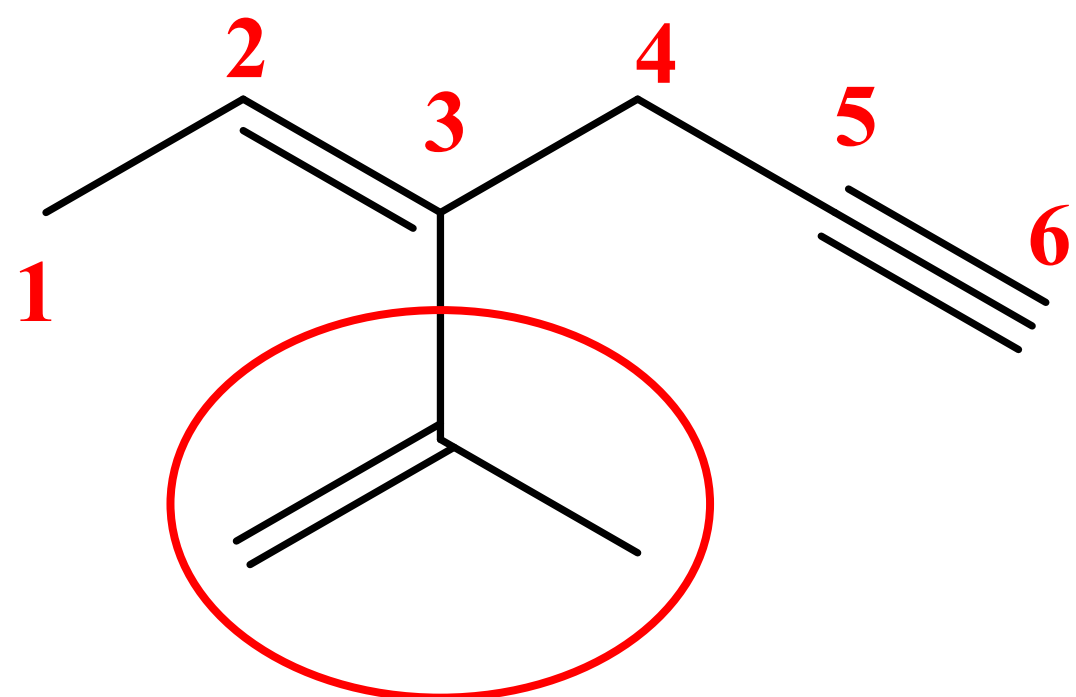
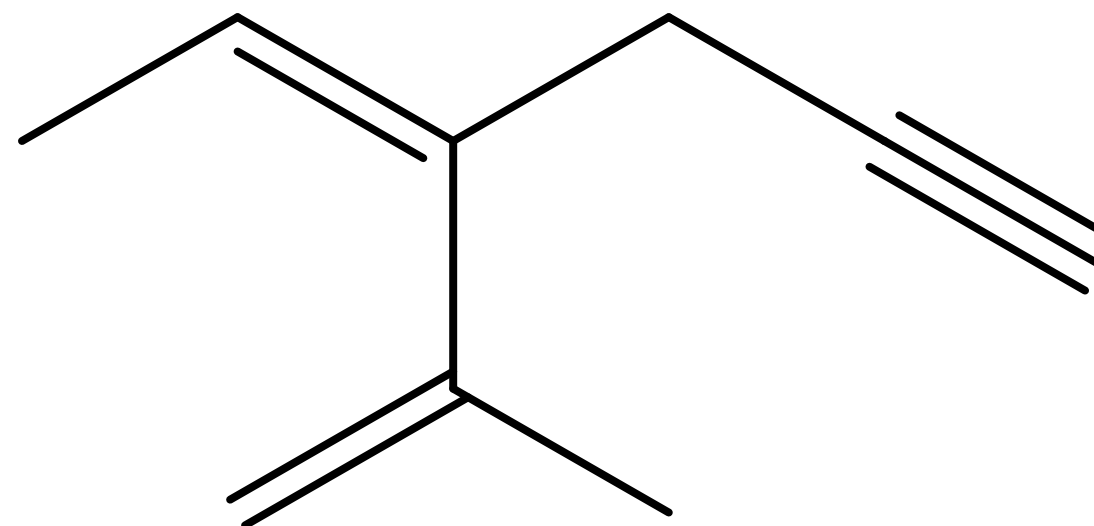
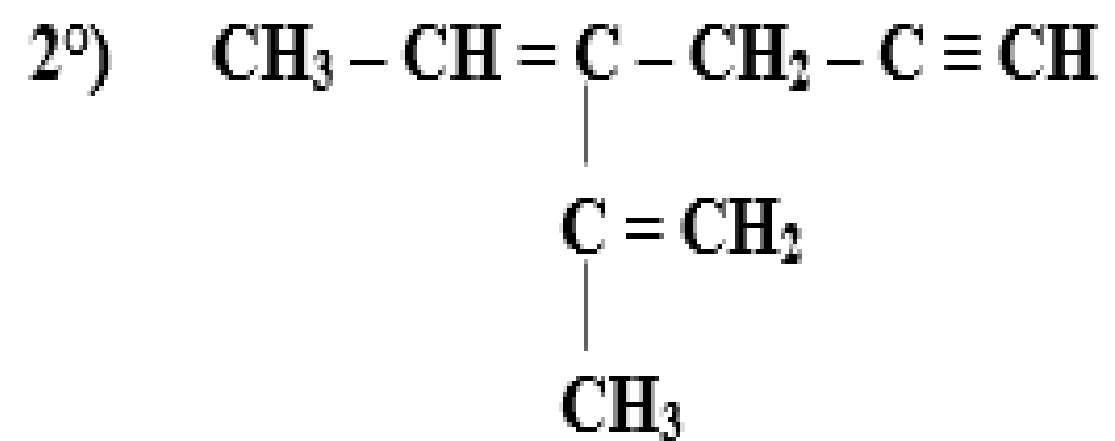
Exercise 1

NOMENCLATURE



3-Ethyl-3-isopropyl-2,2-dimethylnonane

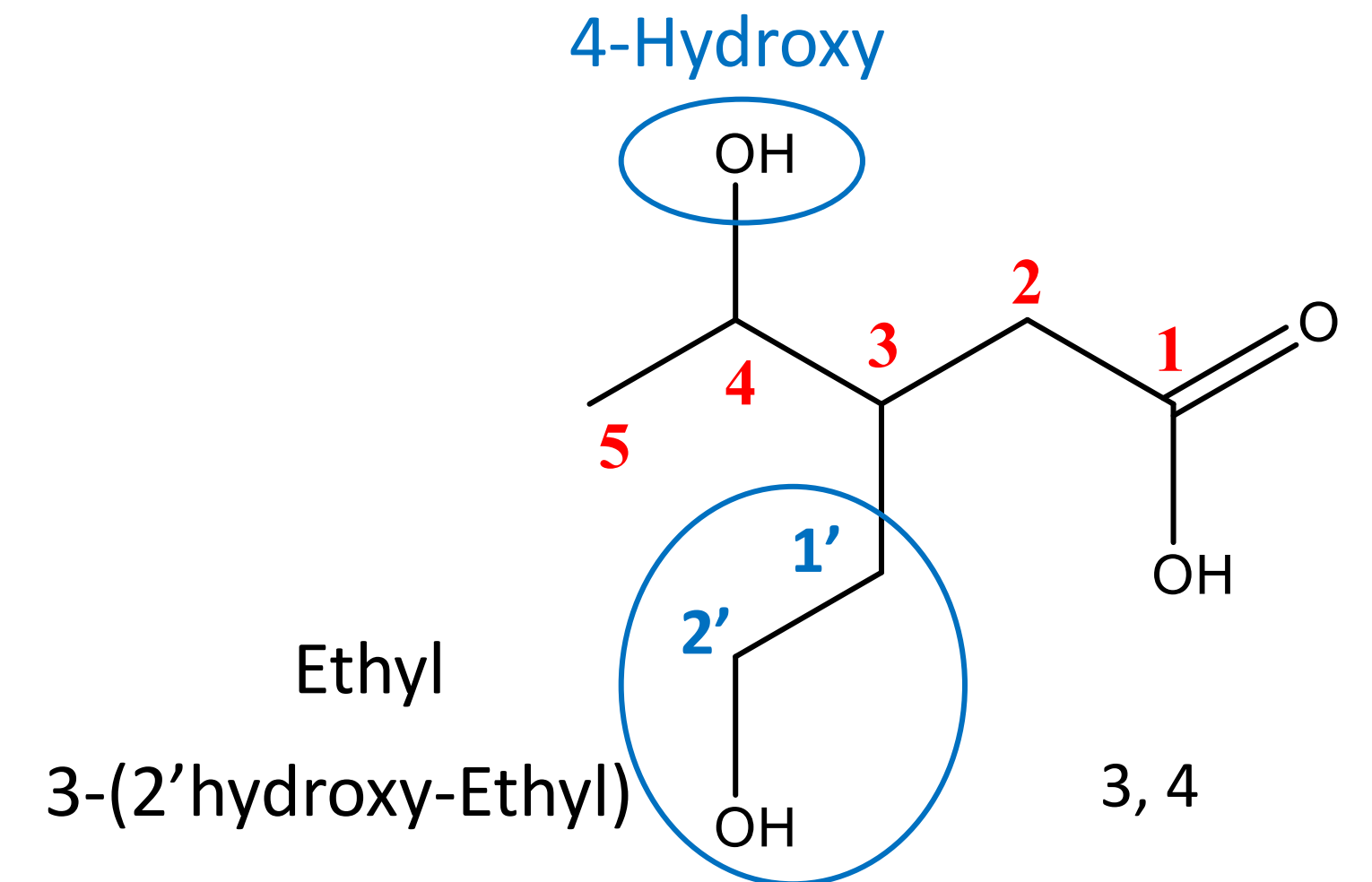
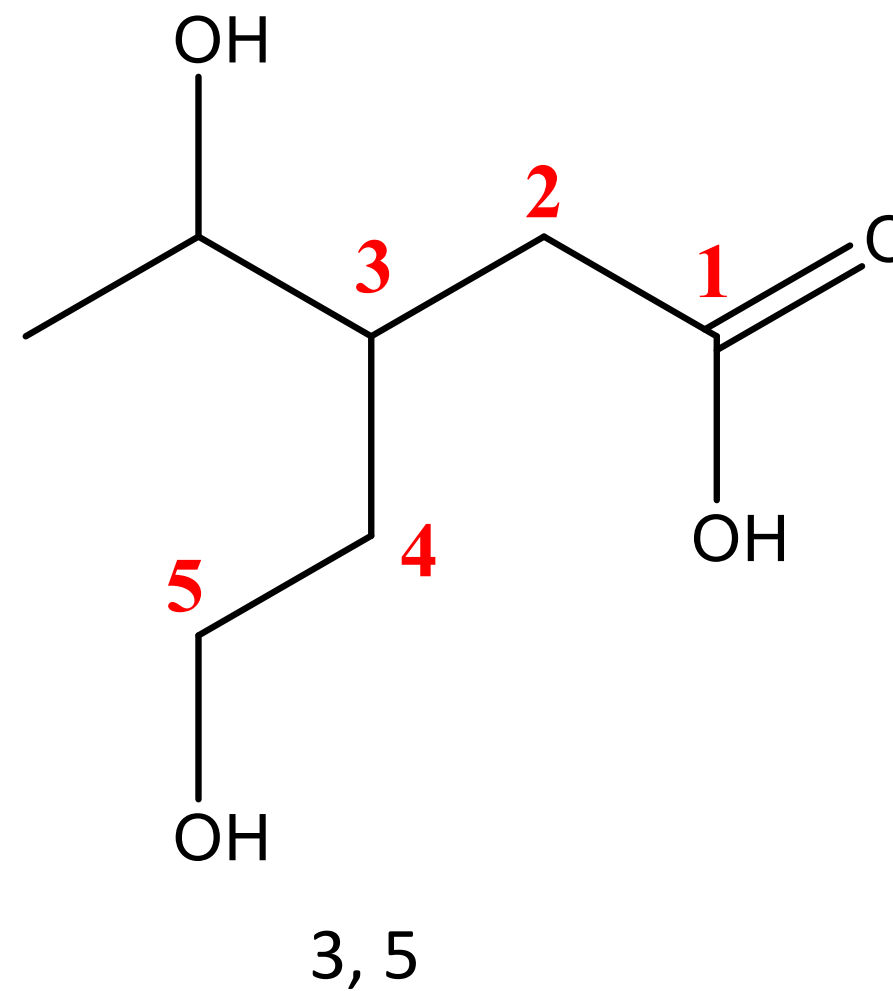
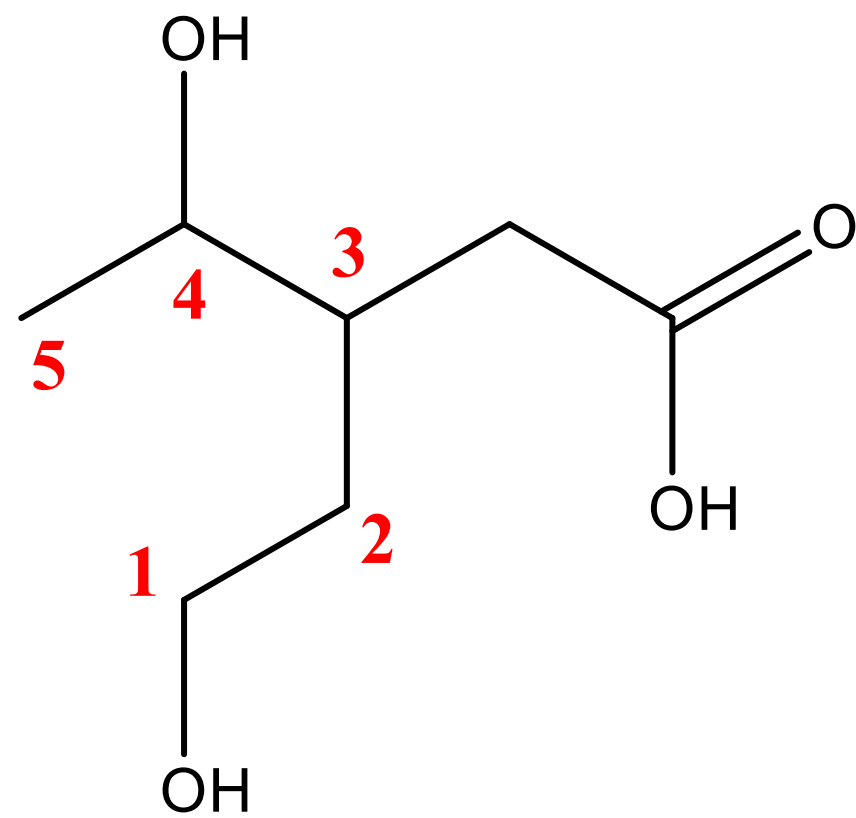
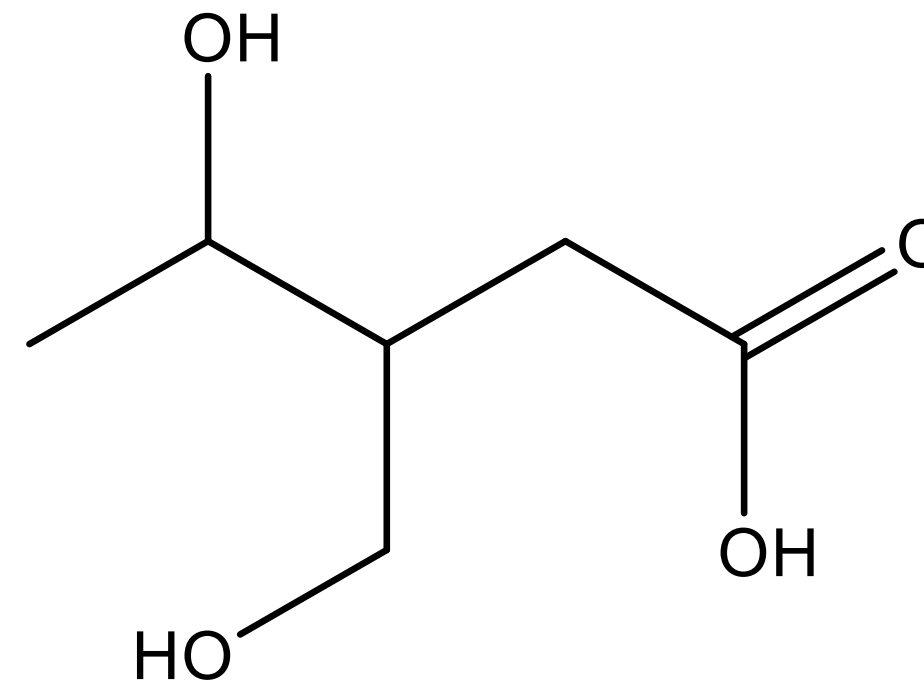
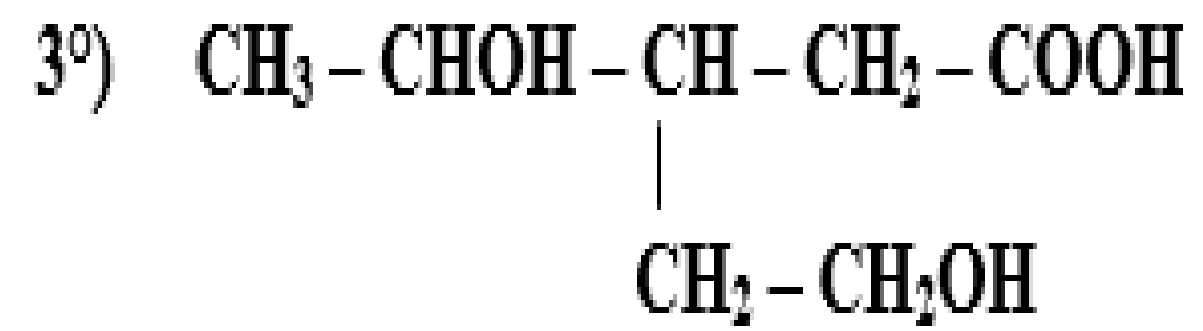




Héx

Héx-1-ène,5-yne

3-Ethylidéne,2-Methyl,hex1éne,5yne

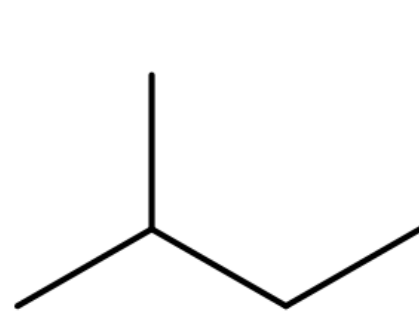


Acide Pentanoïque

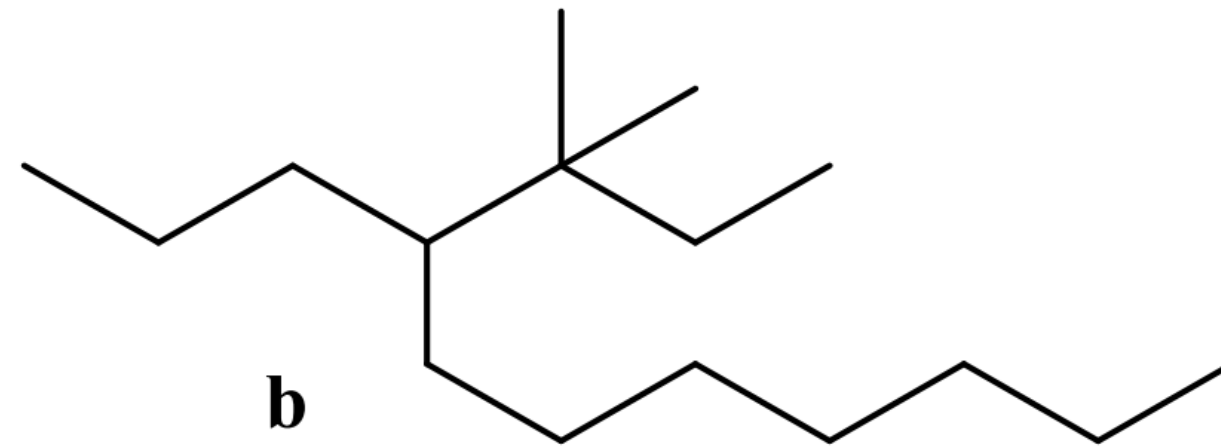
Acide 3-(2\'hydroxy-Ethyl), 4-hydroxy, Pentanoïque

Exercice 1

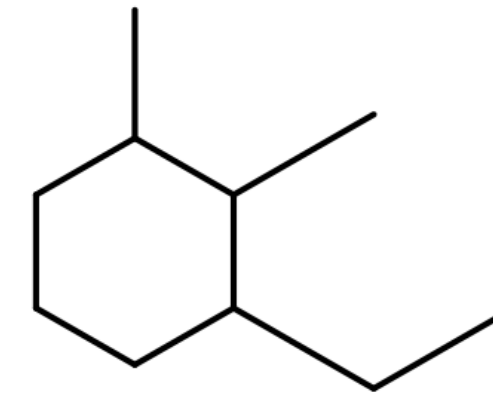
Nommer les molécules suivantes :



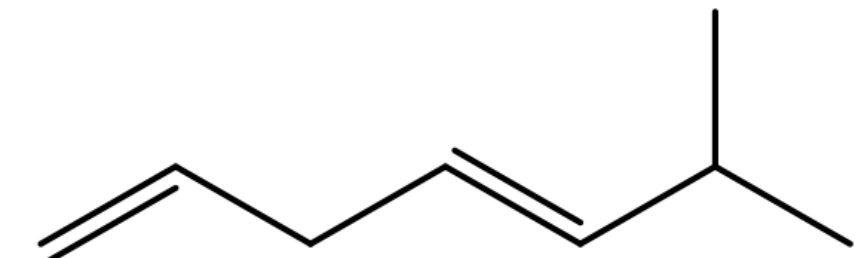
a



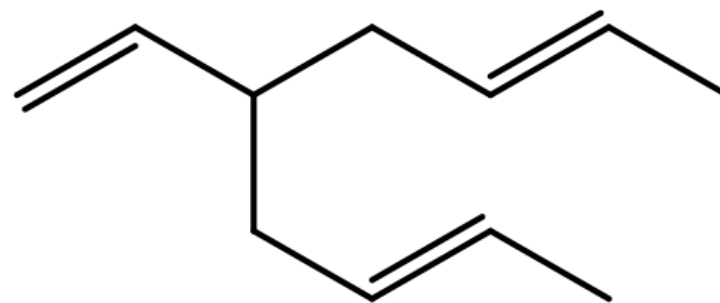
b



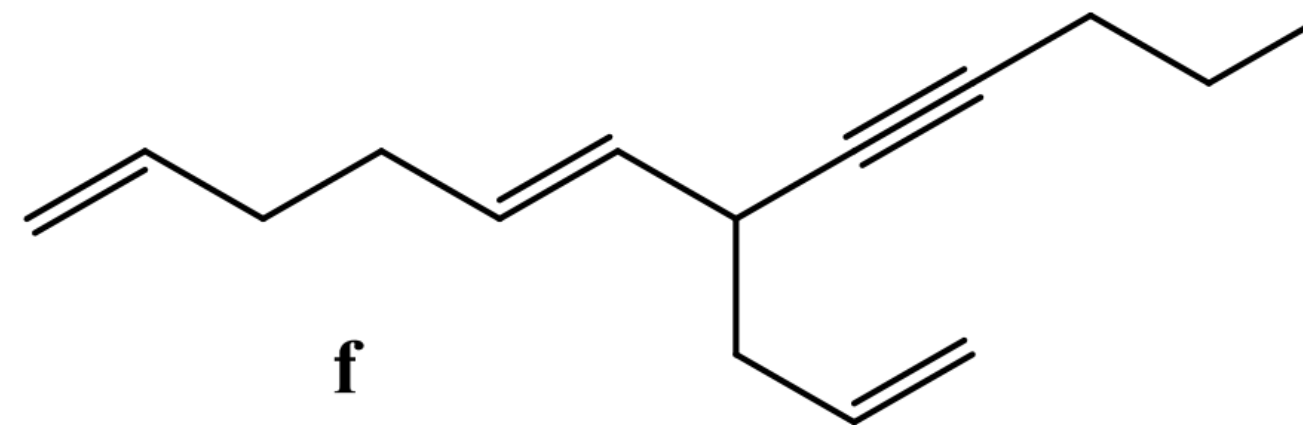
c



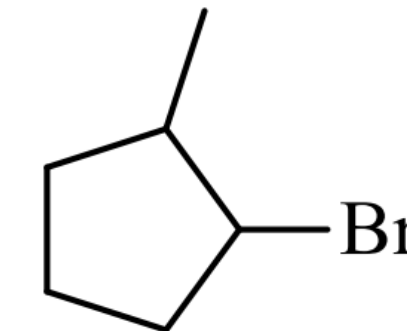
d



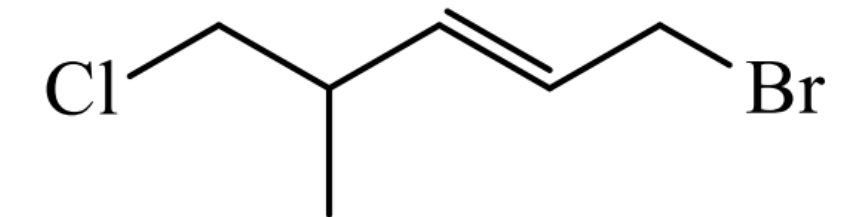
e



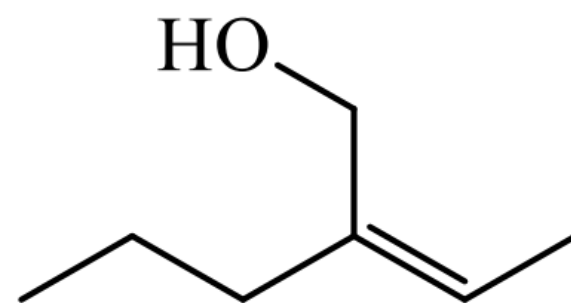
f



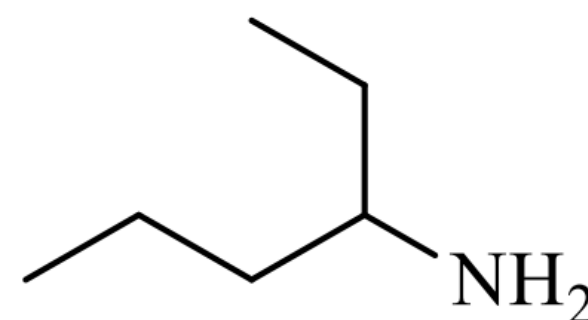
g



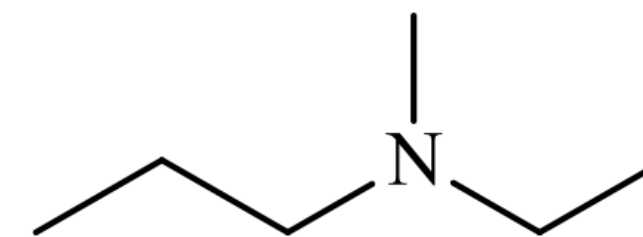
h



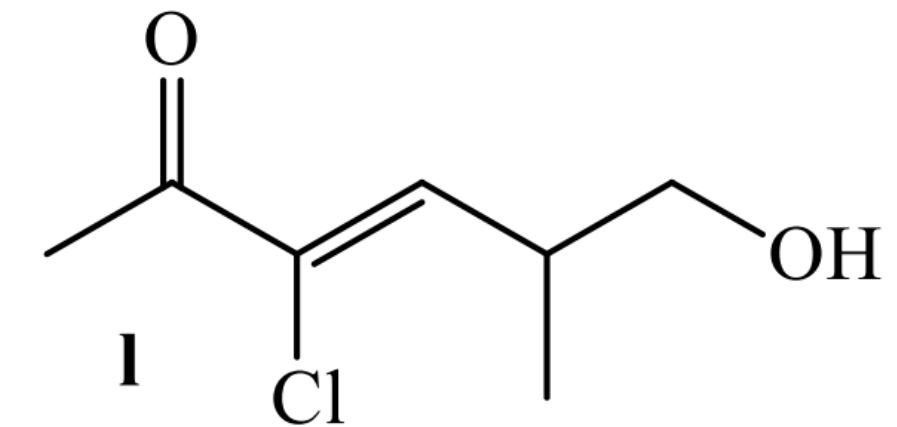
i



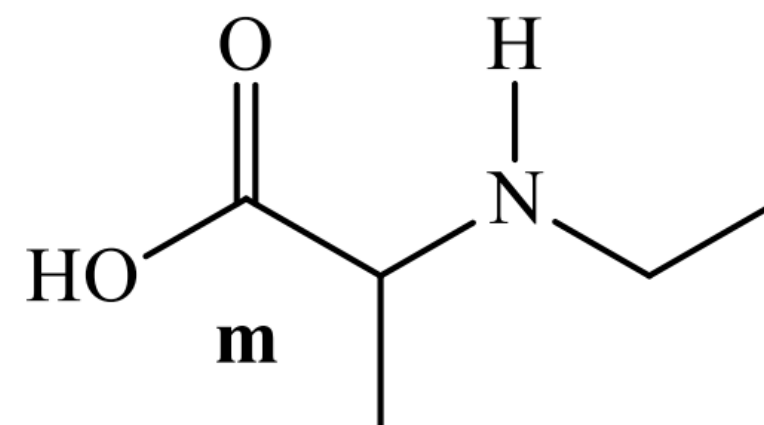
j



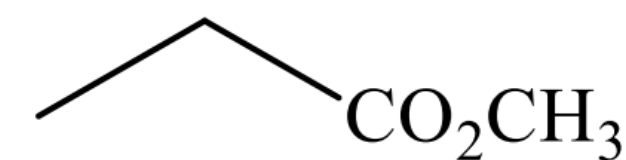
k



l



m



n

Corrigés 1

a : 2-méthylbutane

b : 3,3-diméthyl-4-propylundécane

c : 1-éthyl-2,3-diméthylcyclohexane

d : 6-méthyl hepta-1,4-diène

e : 5-vinylnona-2,7-diène

f : 7-allyl-dodéca-1,5-dién-8-yne

g : 1-bromo-2-méthylcyclopentane

h : 1-bromo-5-chloro-4-méthylpent-2-ène

i : 2-propylbut-2-èn-1-ol

j : hexane-3-amine

k : N-éthyl-N-méthylpropanamine

l : 3-chloro-6-hydroxy-5-méthyl-hex-3-én-2-one

m : acide 2-(N-éthylamino) propanoïque

n : propanoate de méthyle

Exercice 2

Donner les représentations planes des molécules suivantes :

a- 2,3,4-triéthyl-1-phénylheptane

b- 3-méthylpent-2-ène

c- 5-isopropyl-2-méthyloct-3-yne

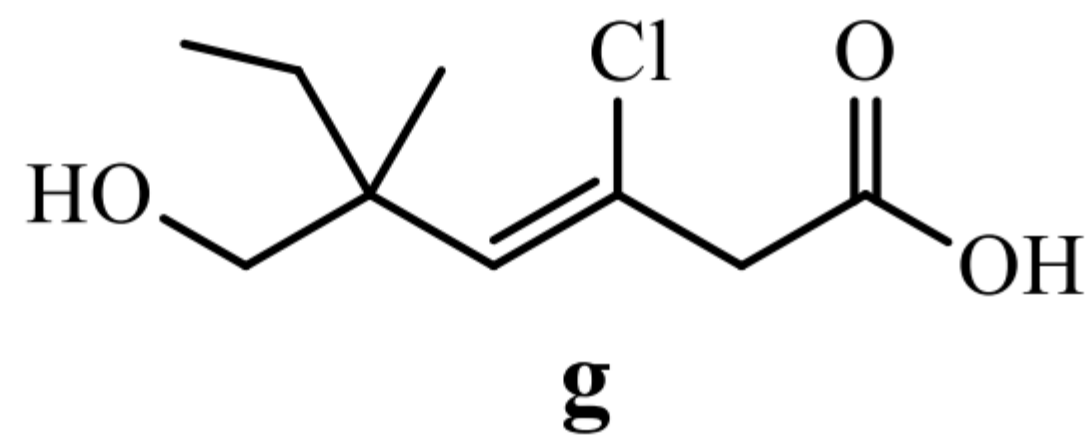
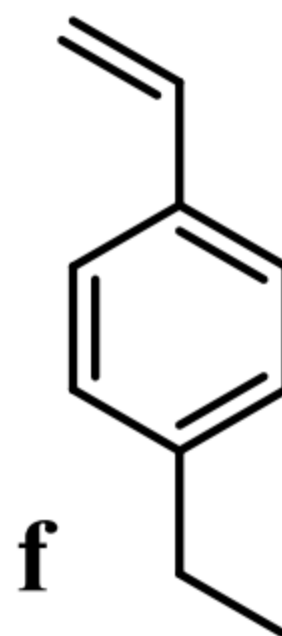
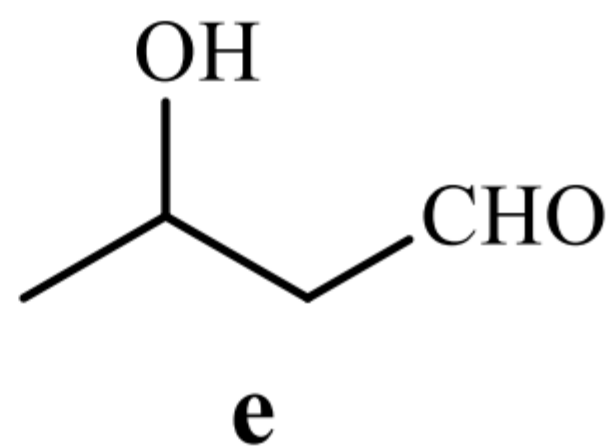
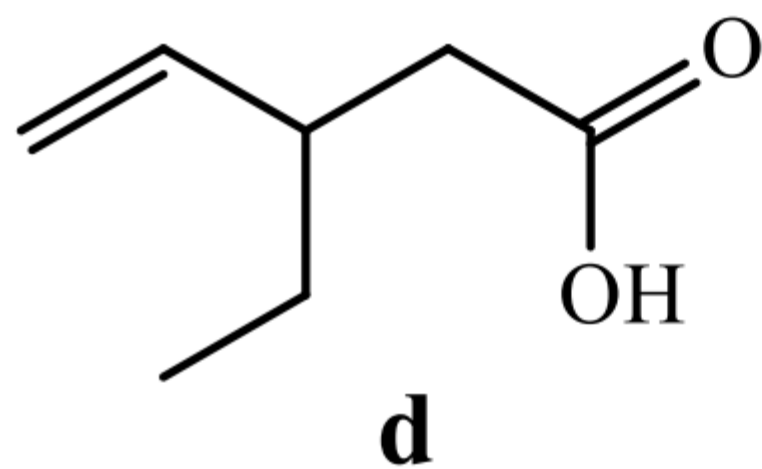
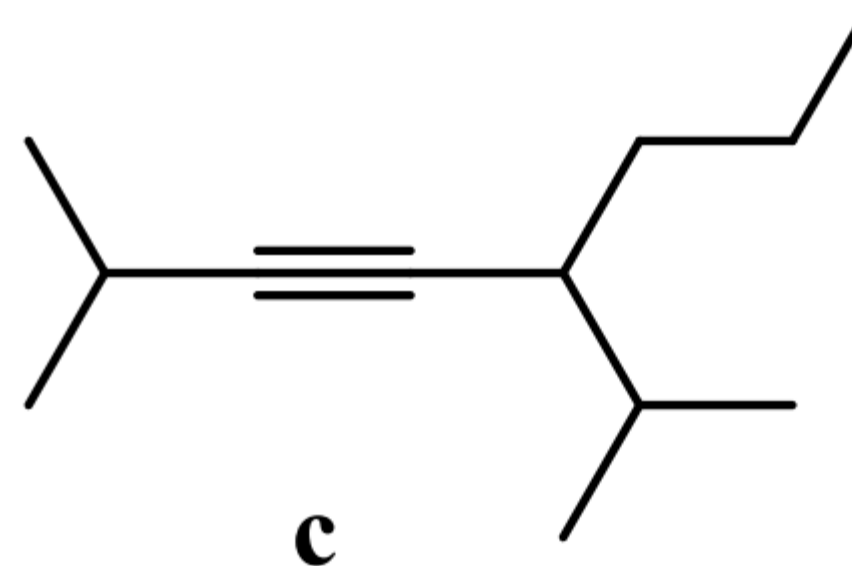
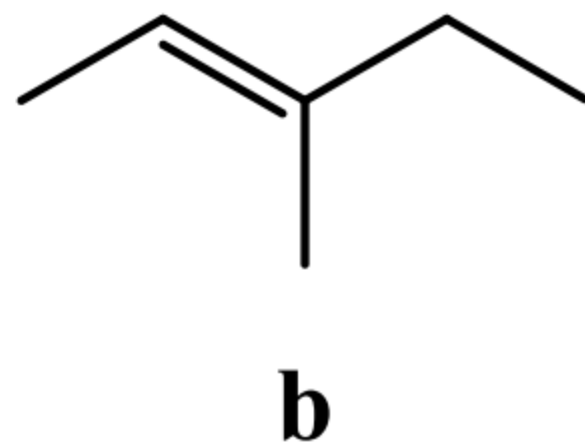
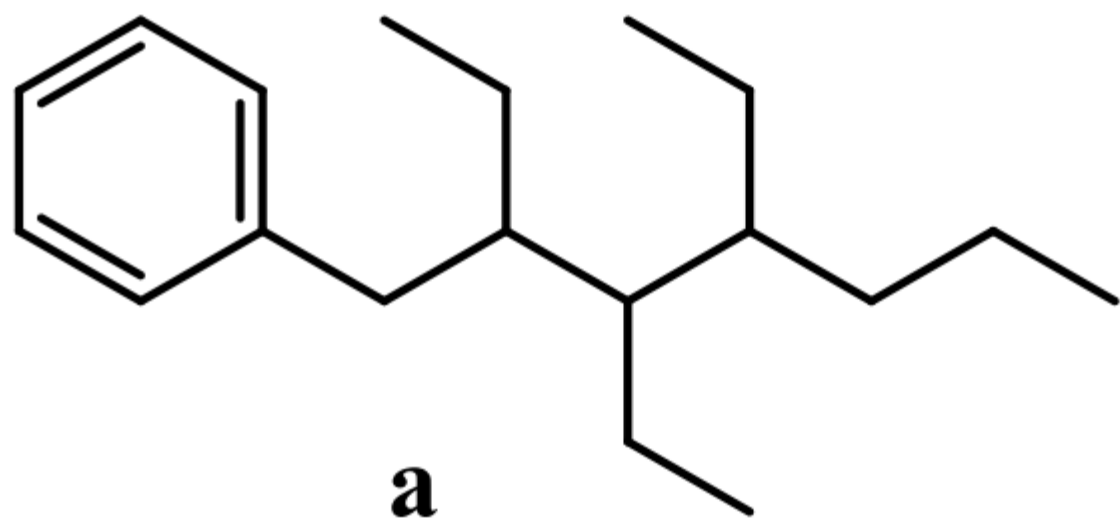
d- Acide-3-éthylpent-4-énoïque

e- 3-hydroxybutanal

f- *p*-éthylvinylbenzène

g- Acide 3-chloro-5-éthyl-6-hydroxy-5-méthylhex-3-énoïque

Corrigés 2



Isomérisie

Isomérisie plane: Isomères de constitution

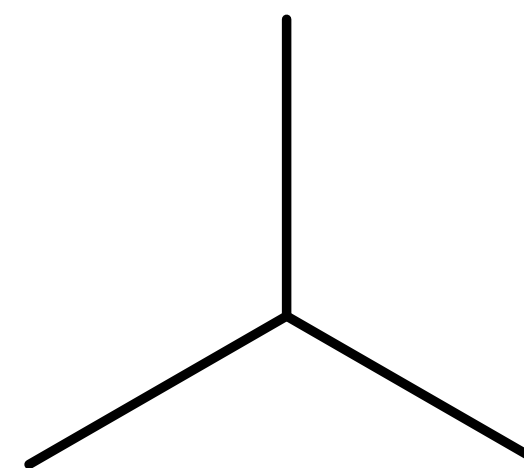
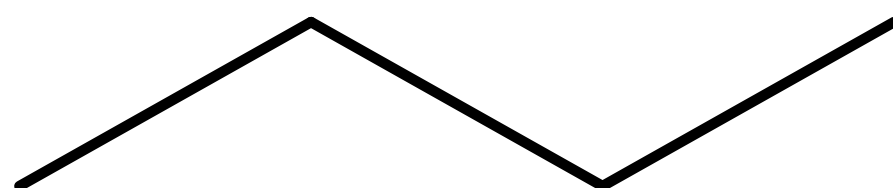
Deux isomères plans sont deux corps purs séparables (ayant des propriétés physiques et /ou chimiques différentes) avec une formule brute identique mais des formules planes différentes.

On distingue trois types d'isomérisie : isomérisie de chaîne, de fonction et de position)

Isomérisie de chaîne

Deux isomères de chaîne ont la même formule brute mais ont des squelettes carbonés différents.

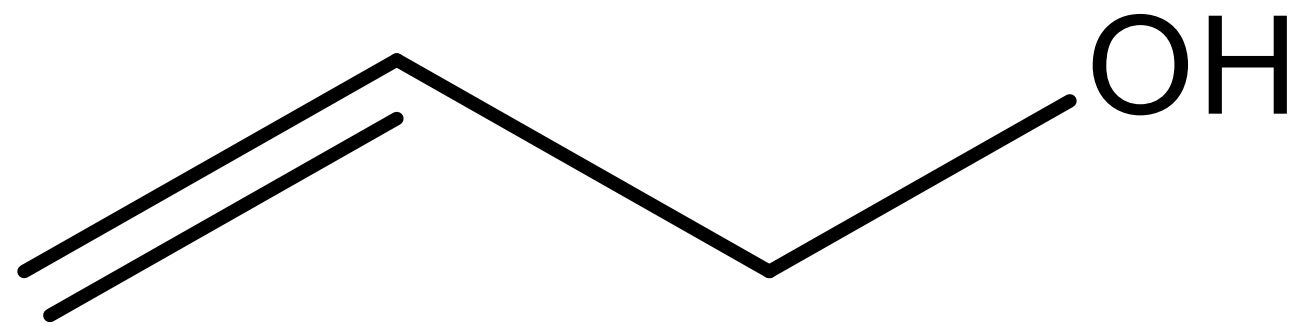
Exemple : C_4H_{10}



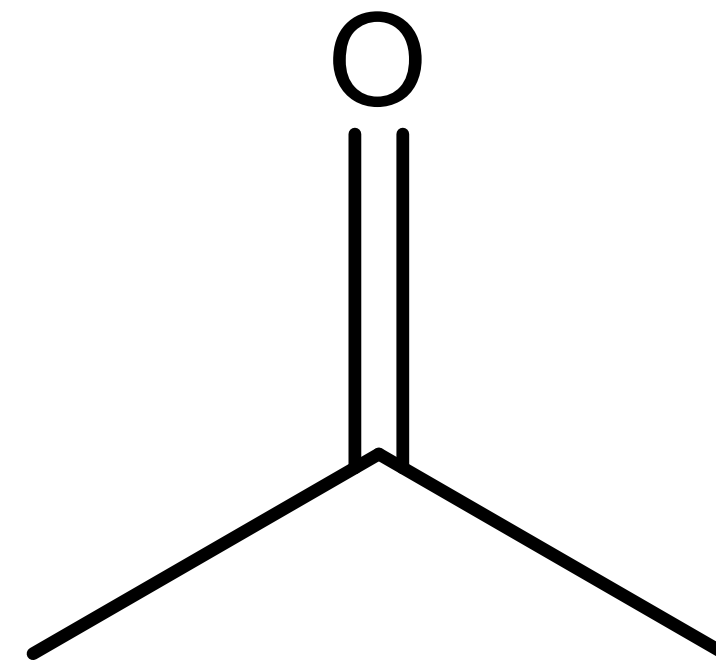
Isomérisie de fonction

Deux isomères de fonction ont la même formule brute mais des fonctions chimiques différentes.

Exemple :



Alcool

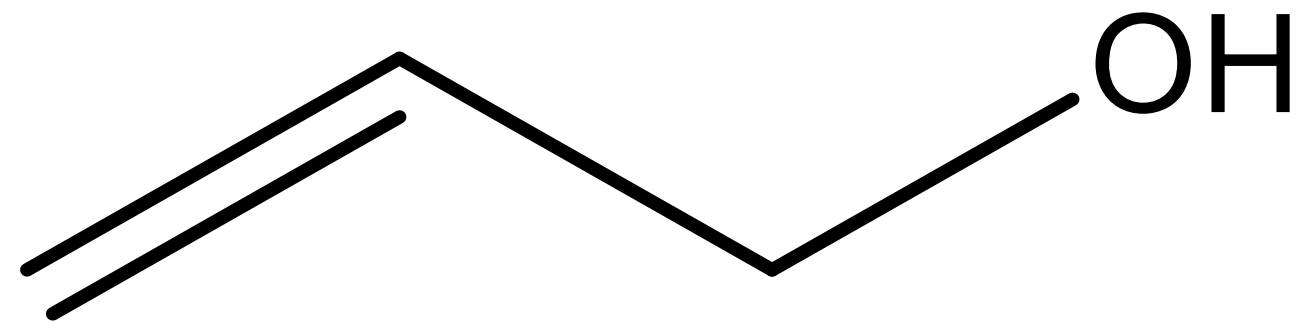


Cétone

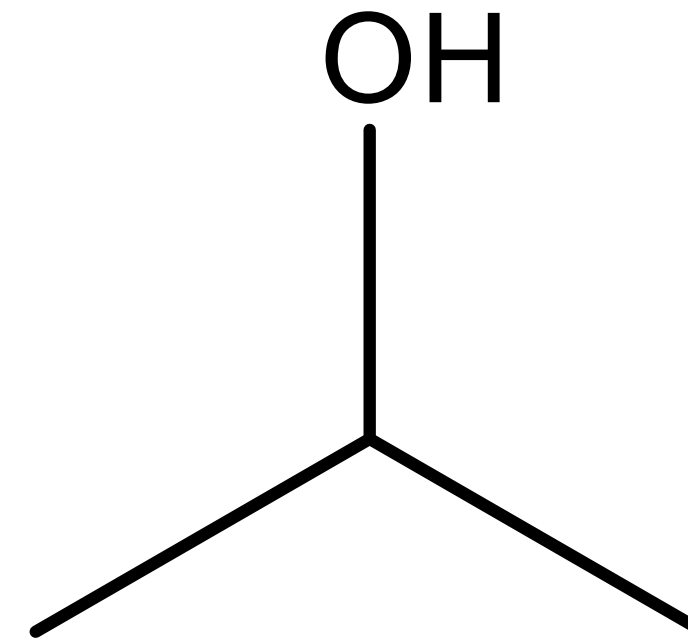
Isomérisie de position

Deux isomères de position ont la même formule brute, des fonctions chimiques identiques mais sont différents par la position de la fonction sur la chaîne carbonée.

Exemple :



Alcool



Alcool

Degré d'insaturation

Les insaturations sont de trois sortes : liaisons multiples doubles (C=C ; C=O, C=N...) ou triples (C≡C, C≡N....) ou cycles.

Remarque : Une liaison triple est équivalente à deux liaisons doubles

Le calcul du DI se fait selon la formule suivante :

$$\alpha = \frac{2 + 2x + y - z}{2}$$

Carbone → x Azote → y Hydrogène / Halogène → z

- Si $\alpha = 0$ le composé est saturé
- Si $\alpha = 1$ le composé est insaturé (une double liaison ou un cycle)
- Si $\alpha = 2$ le composé est insaturé (2 doubles liaison ou une double liaison et un cycle ou deux cycles...)

α doit être un entier positif

Exercice d'application

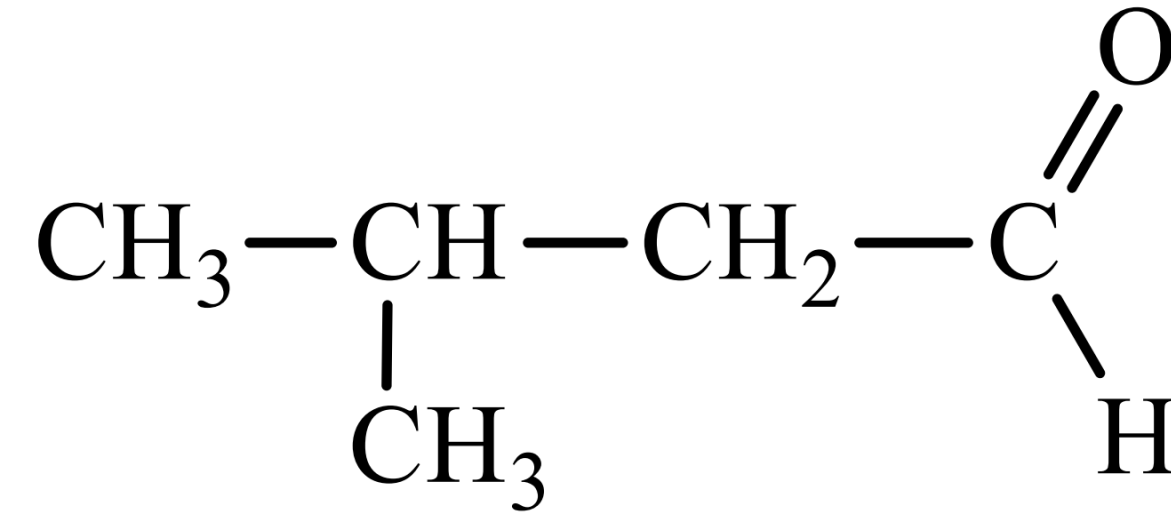
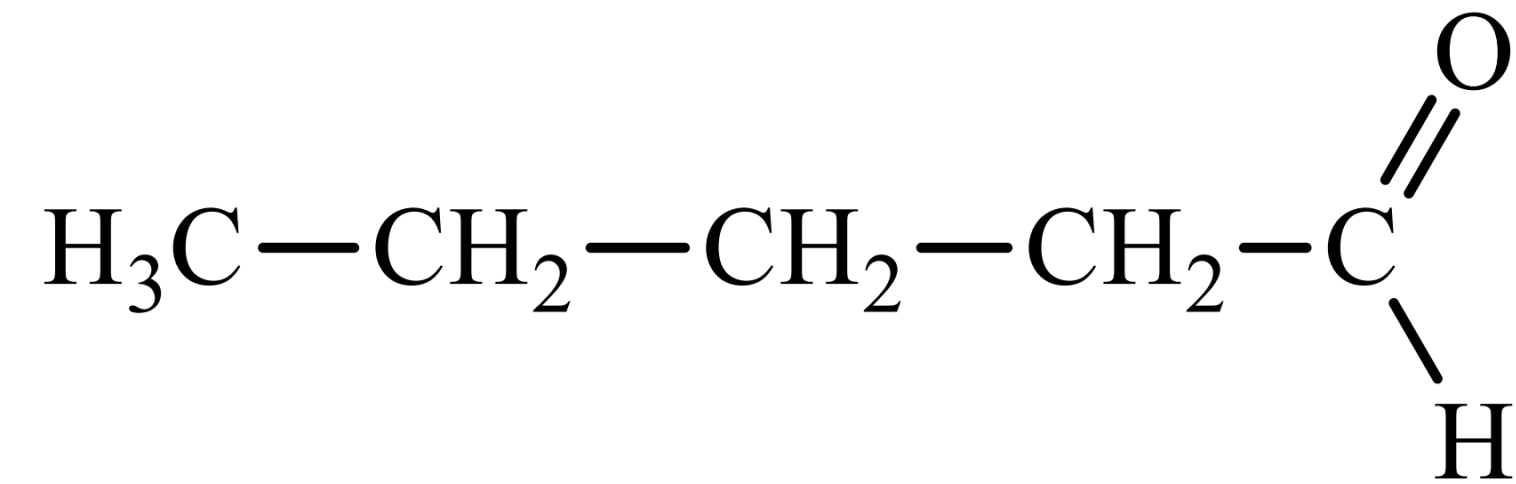
Parmi les formules brutes suivantes préciser celles qui sont possibles : $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2$, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$.

Pour $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ / $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ donner pour chacun un couple d'isomère de fonction, de position et de chaîne

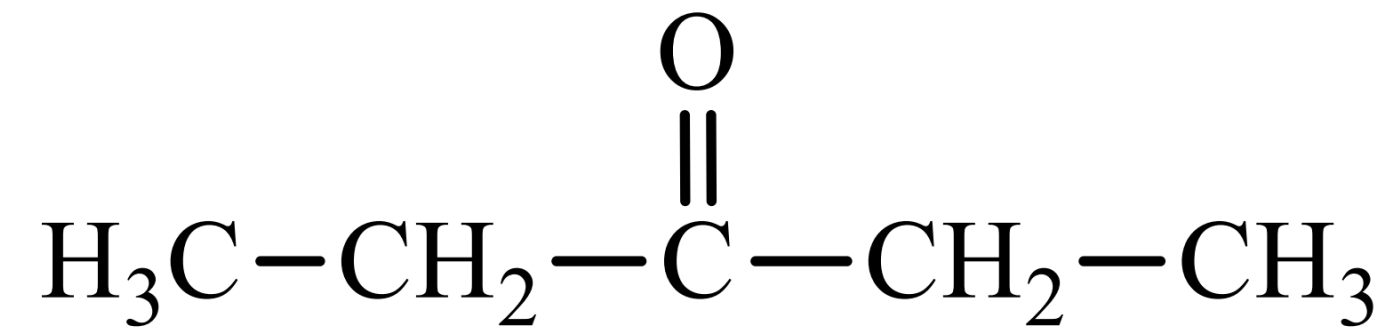
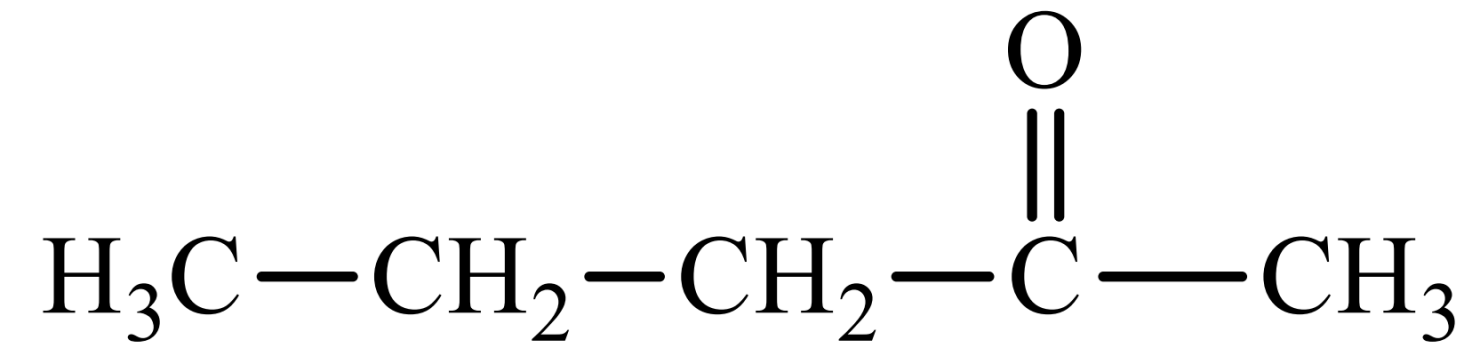
Corrigés

Formule brute	Degré d'insaturation α	Possibilité
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2$	$\alpha = \frac{2 + 2 \times 3 + 2 - 7}{2} = \frac{3}{2}$	Formule impossible
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}$	$\alpha = \frac{2 + 2 \times 5 - 7}{2} = \frac{5}{2}$	Formule impossible
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	$\alpha = \frac{2 + 2 \times 4 + 1 - 9}{2} = 1$	Formule possible
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	$\alpha = \frac{2 + 2 \times 5 - 10}{2} = 1$	Formule possible
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$	$\alpha = \frac{2 + 2 \times 4 + 1 - 9}{2} = 1$	Formule possible

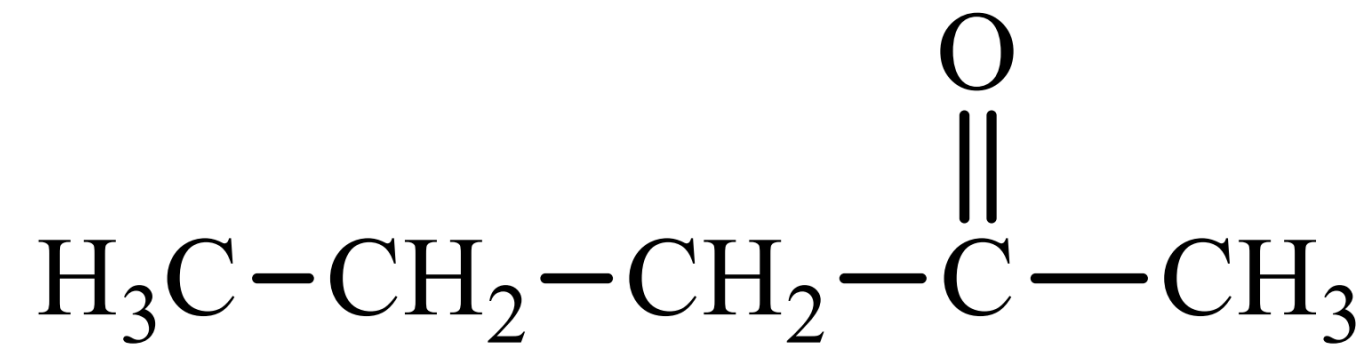
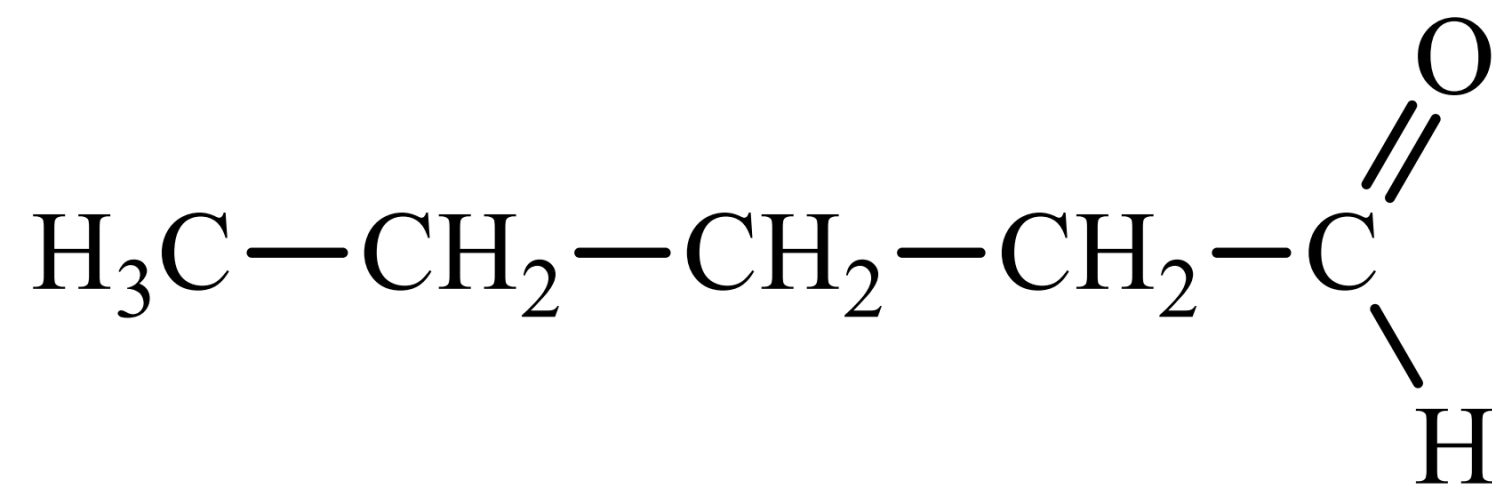
Pour la formule brute $C_5H_{10}O$ le degré d'insaturation $\alpha = 1$, le composé est insaturé



Isomères de chaîne



Isomères de position



Isomères de fonction

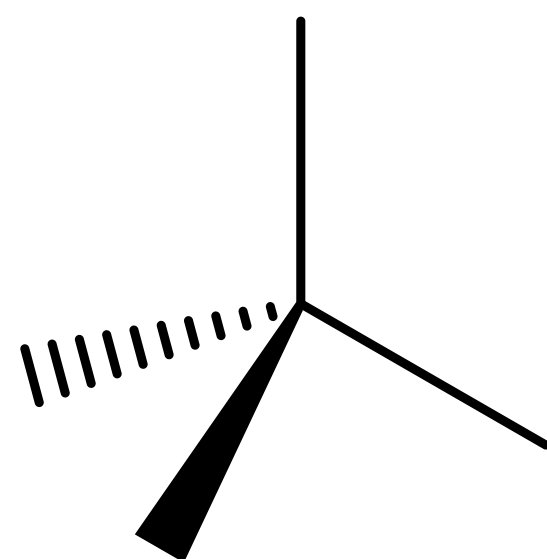
Lorsqu'on considère une molécule dans l'espace à trois dimensions, de nouveaux cas d'isomérisie peuvent apparaître. On parle alors d'isomérisie spatiale ou de stéréoisomérisie. On appelle stéréoisomères, des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

Stéréochimie

La stéréochimie, est une sous-discipline de la chimie ; elle implique l'étude de l'arrangement spatial relatif des atomes au sein des molécules.

Représentations conventionnelles des molécules organiques

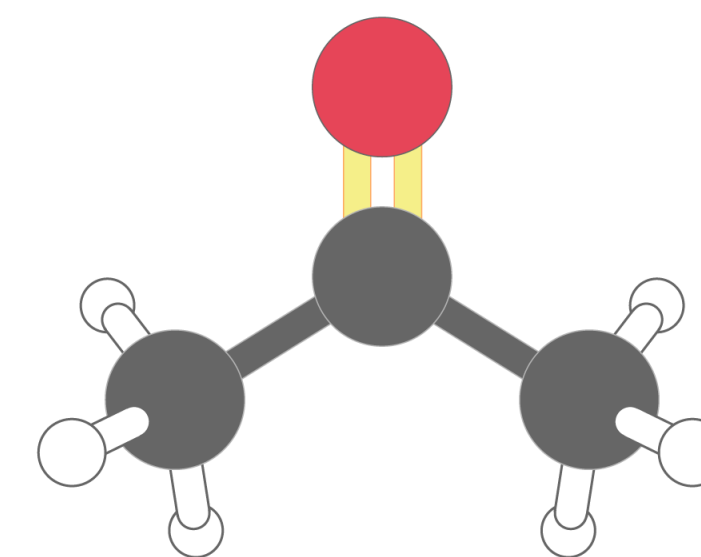
Convention de Cram



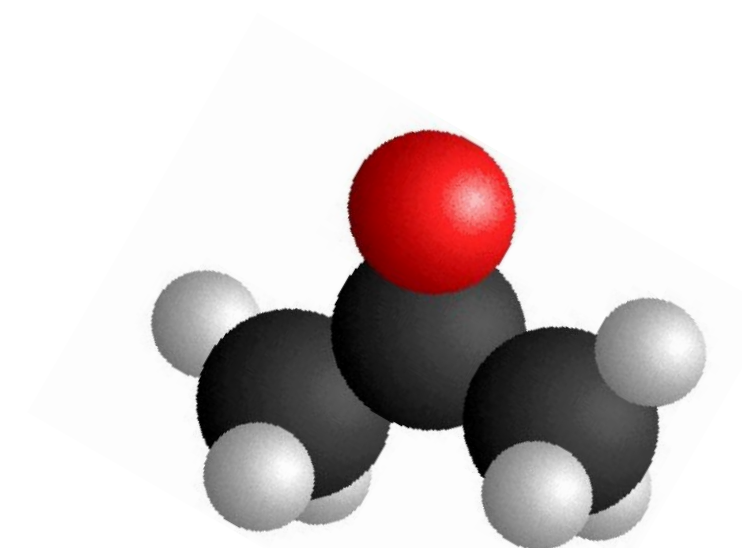
Liaison dans le plan du papier : —

Liaison en avant du plan du papier : ▴

Liaison en arrière du plan du papier : ▤

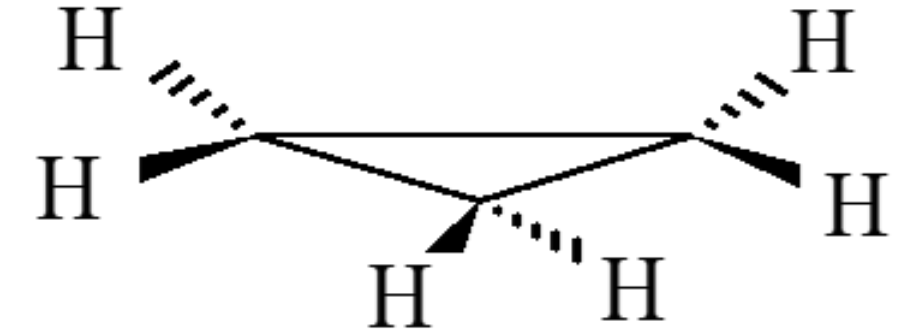
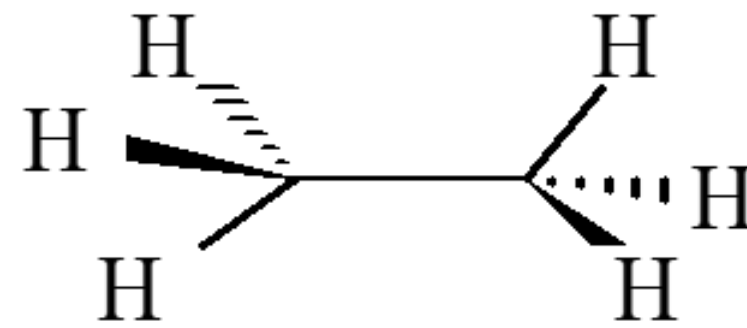
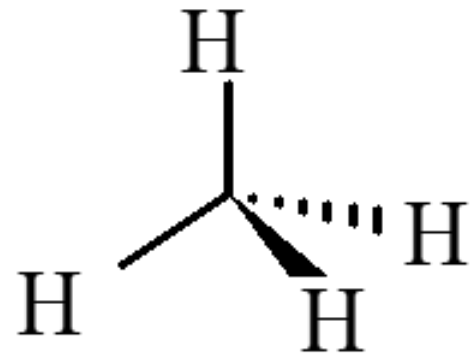


Modèle éclaté



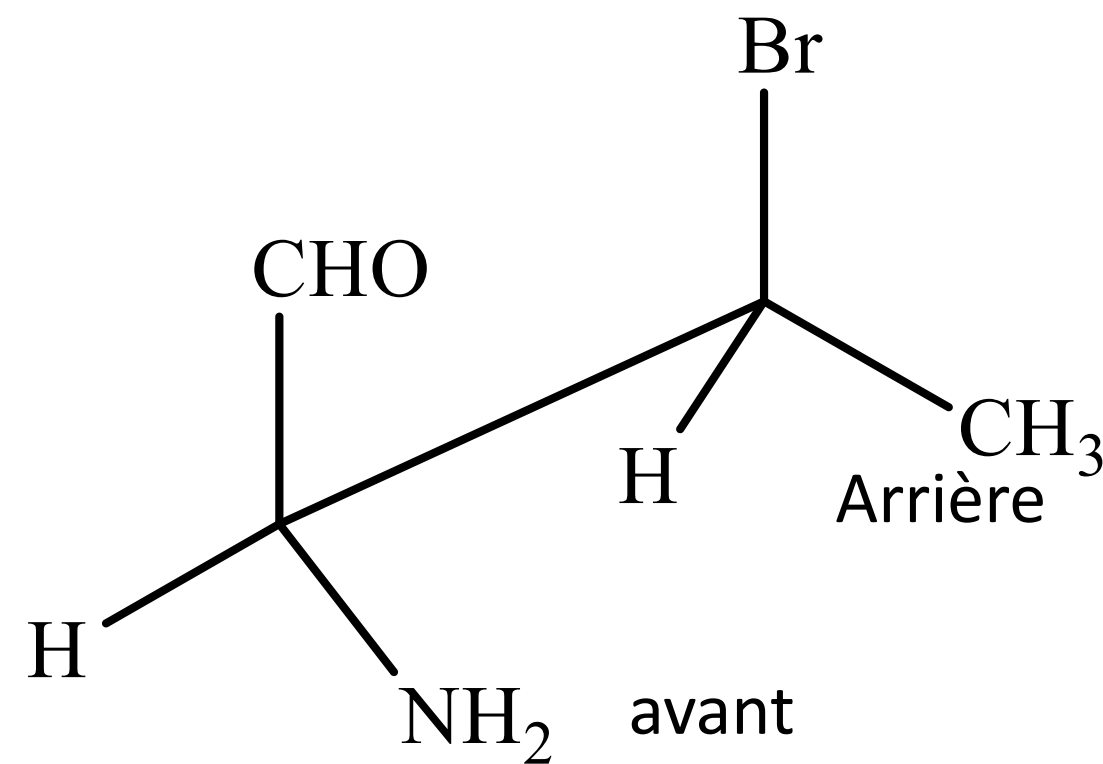
Modèle compact

REPRÉSENTATION PROJECTIVE :



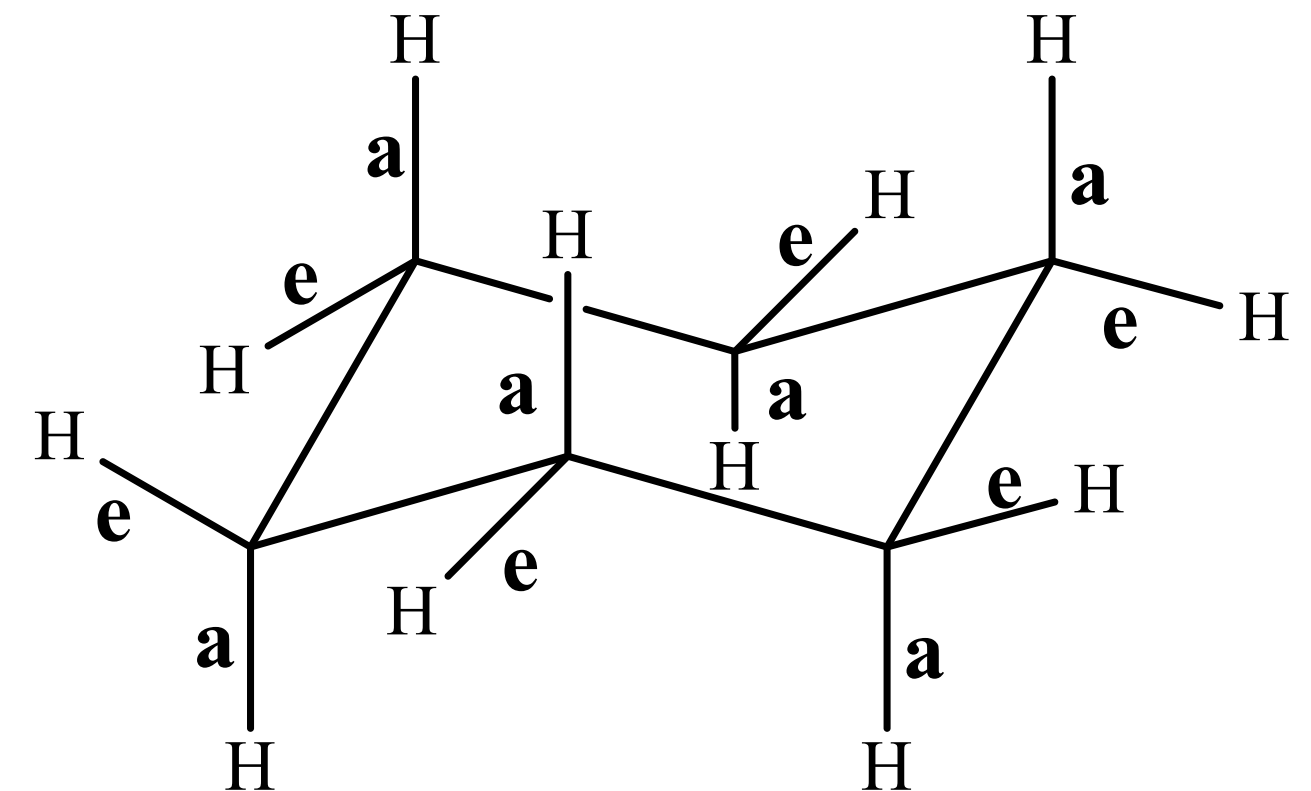
pour les molécules cycliques on assimile le cycle à un plan.

REPRÉSENTATION PERSPECTIVE (OU PERSPECTIVE CAVALIÈRE)

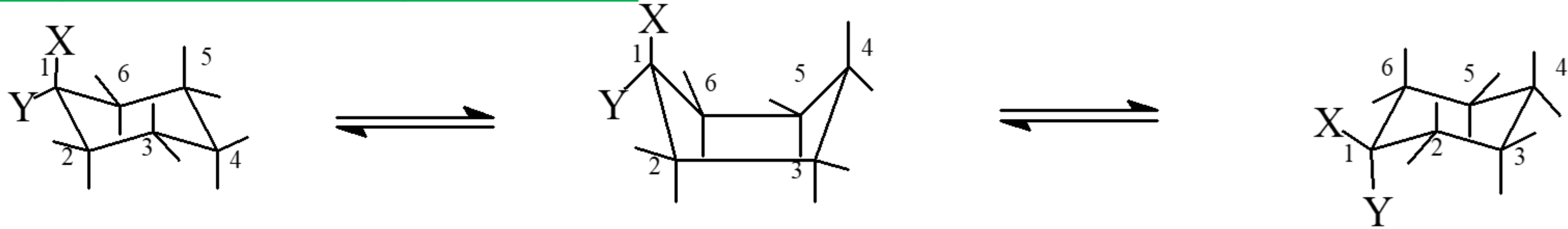


La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques.

Exemple :



Conformations du Cyclohexane

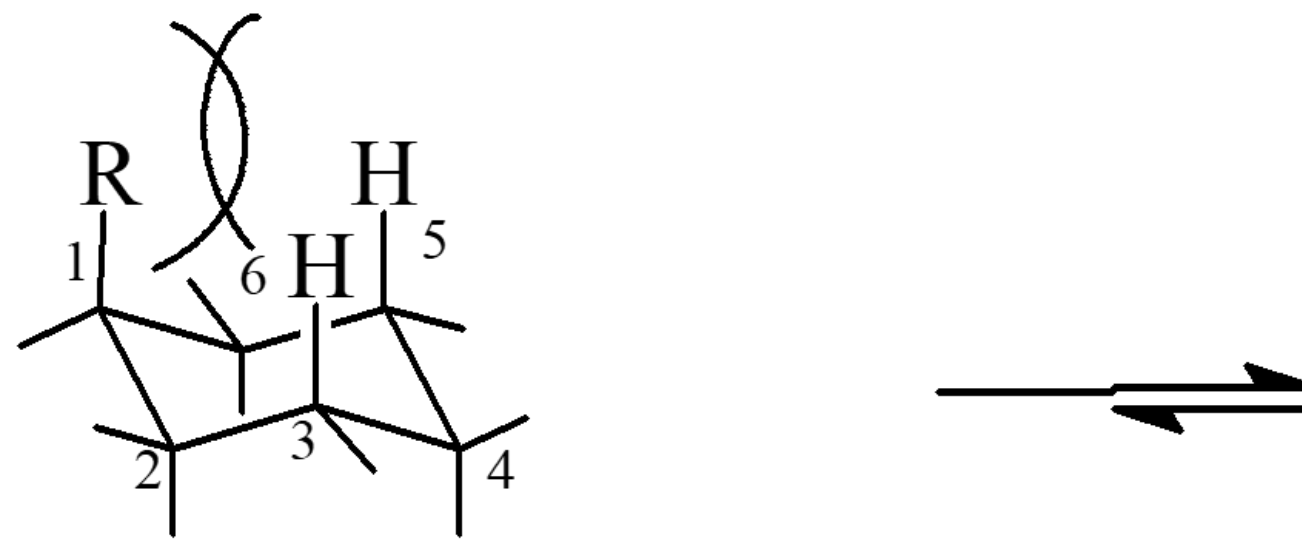


(I) conformation chaise

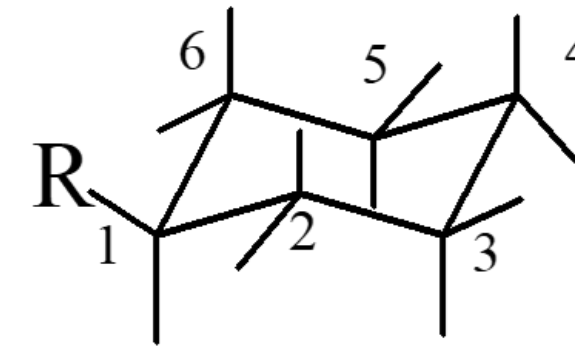
conformation bateau

(II) conformation chaise inversée

Cyclohexane monosubstitués :



R en position axiale



R en position équatoriale

Règle de BARTON :

Les gros substituants se mettent en position équatoriale plus tôt qu'en position axiale.

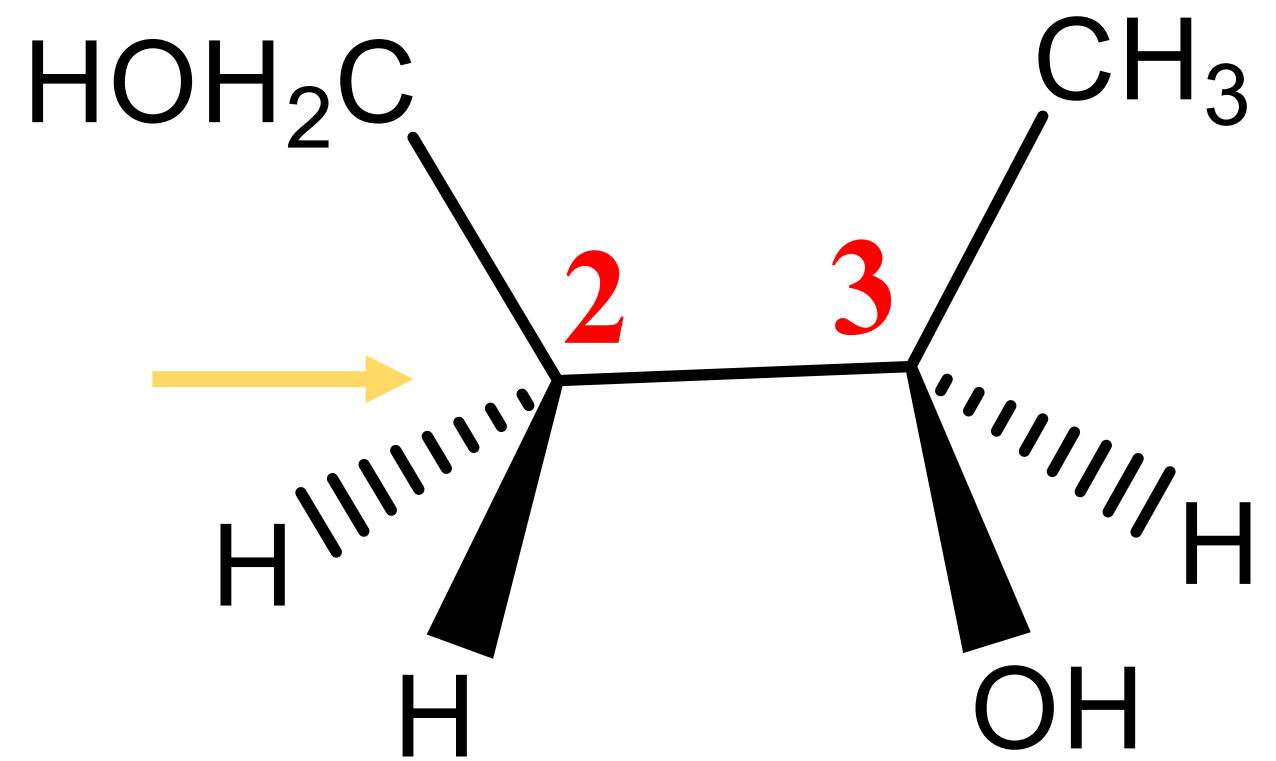
Représentation de Newman

Dans la représentation de Newman, la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée :

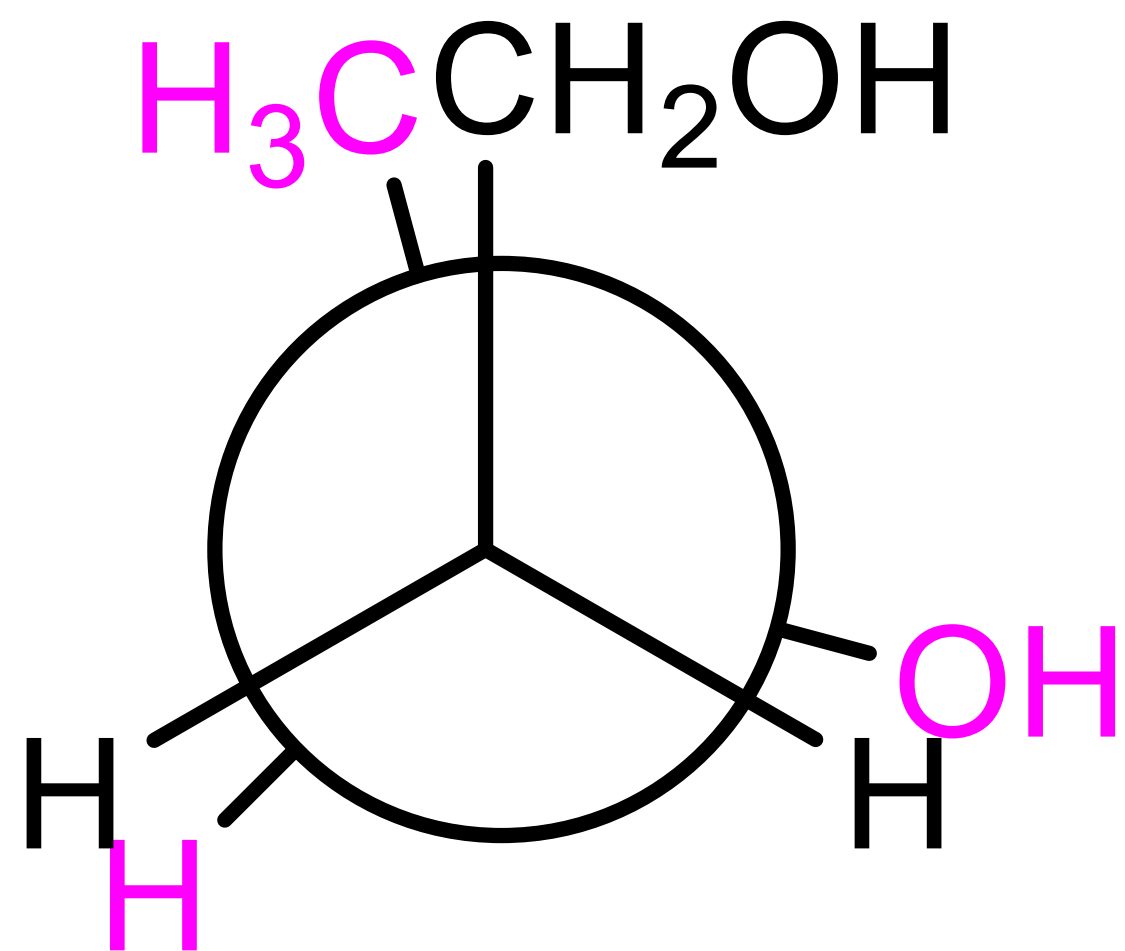
Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de 120 ; Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur), éclipsé par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.



Exp



but-1,3-diol

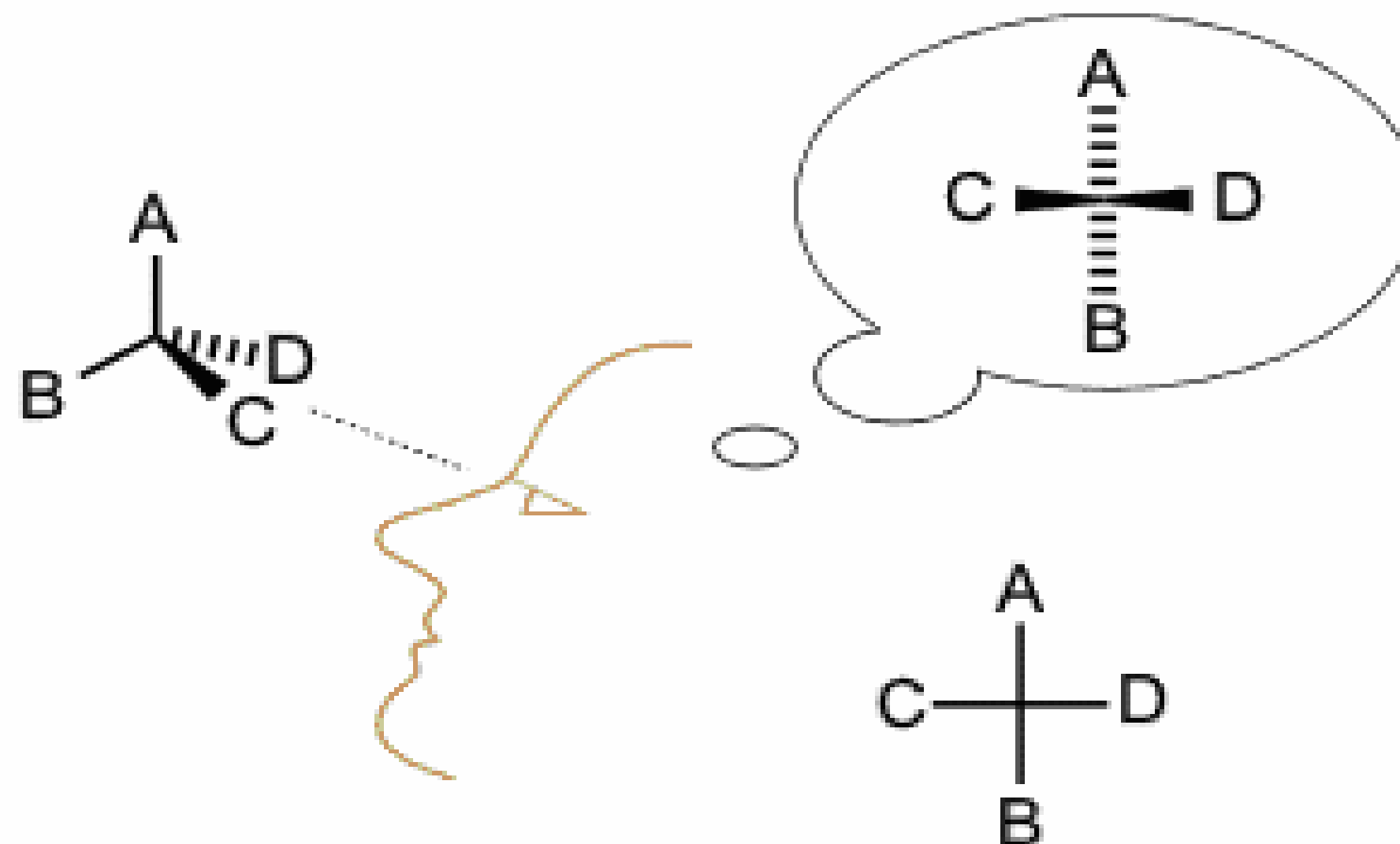


Projection de Fischer

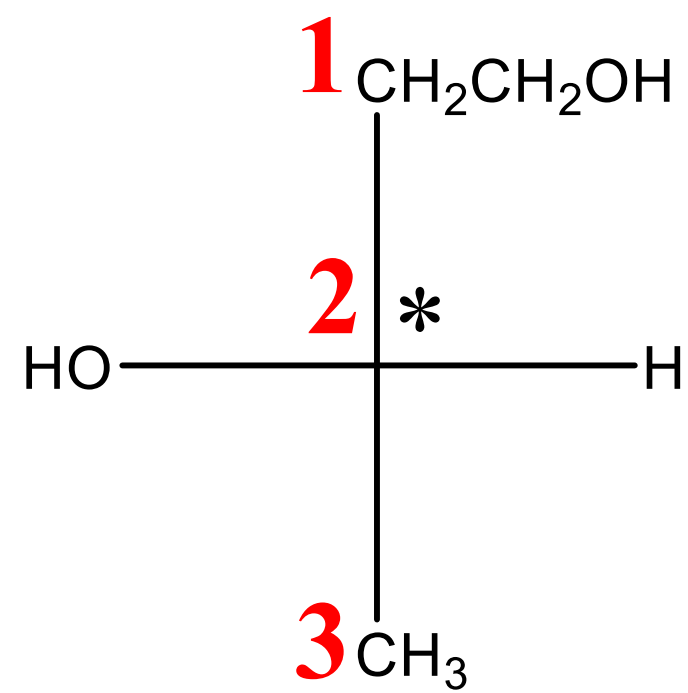
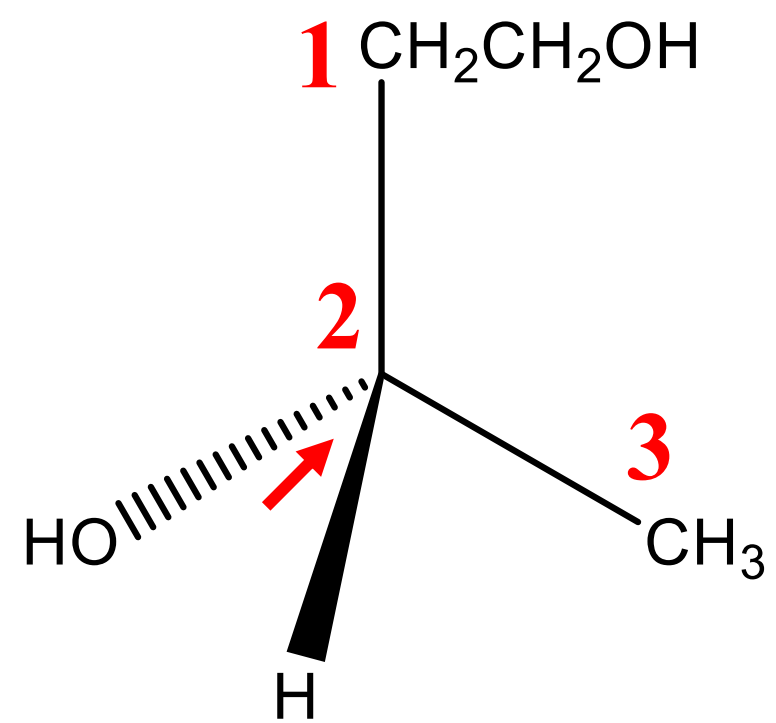
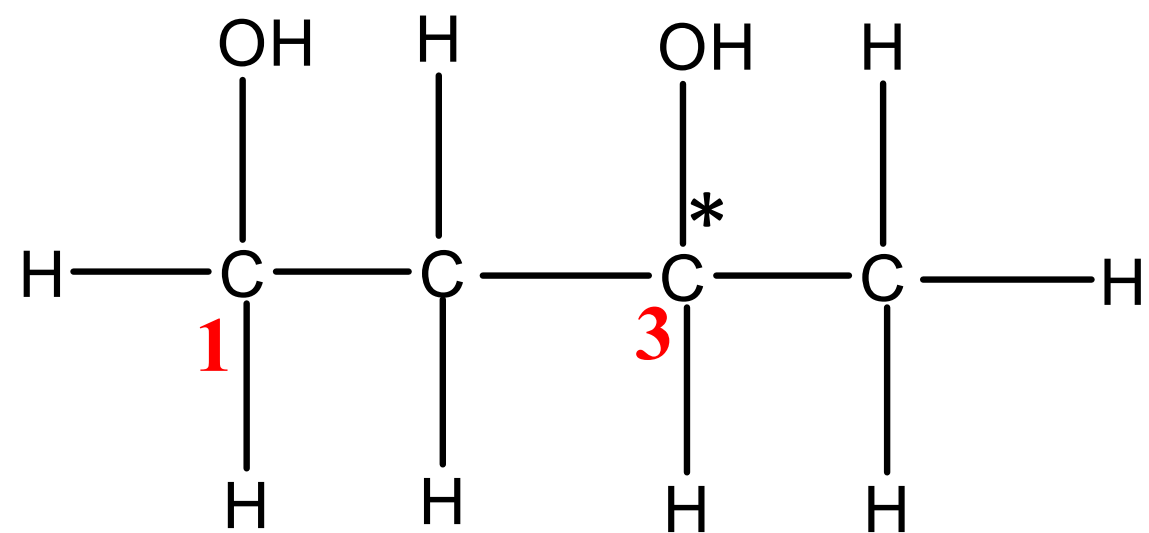
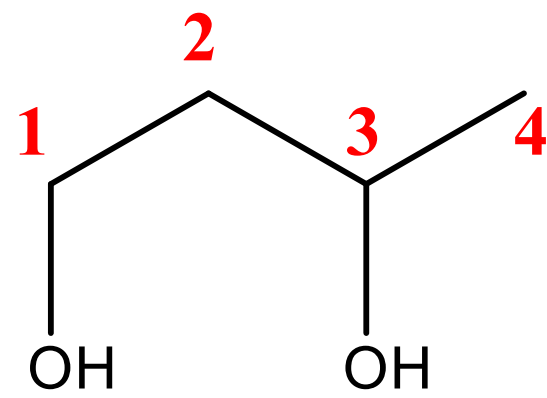
Cette représentation est utilisée, essentiellement en biochimie pour représenter **les sucres et les acides aminés**

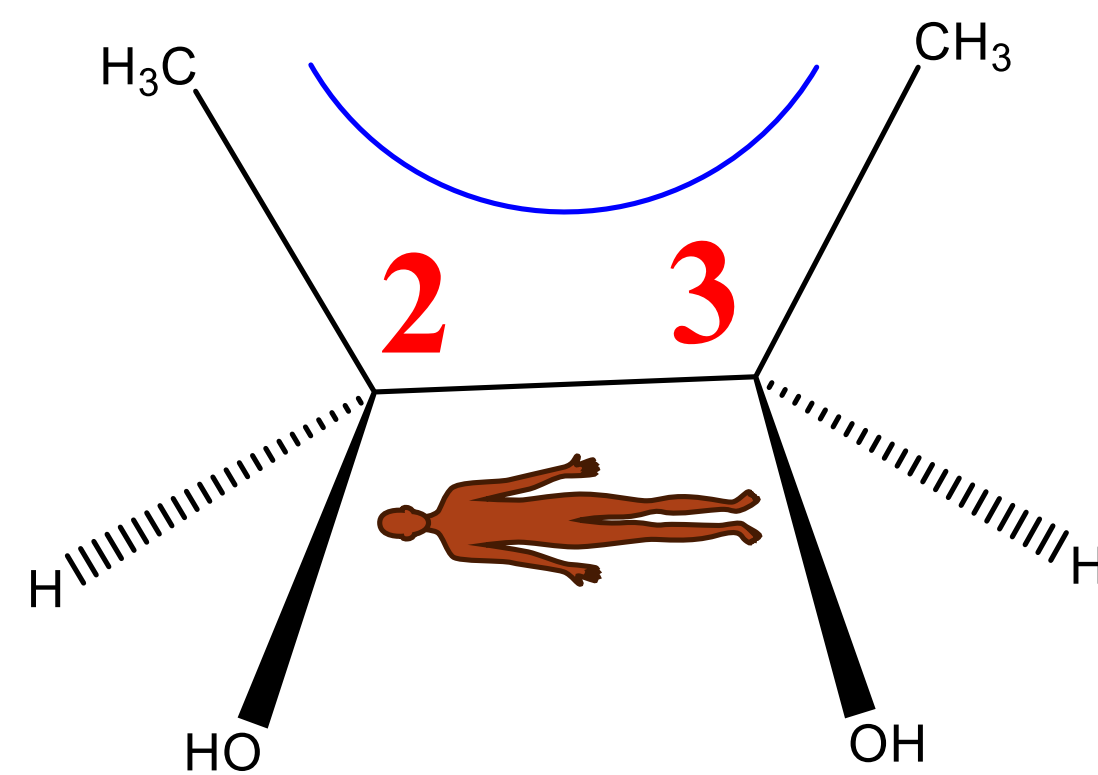
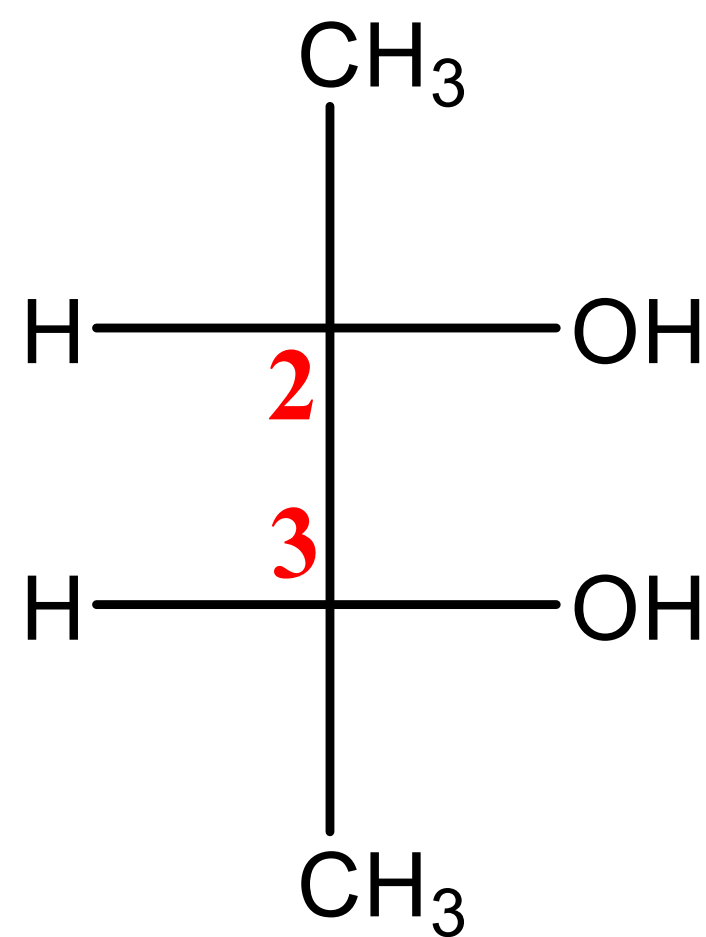
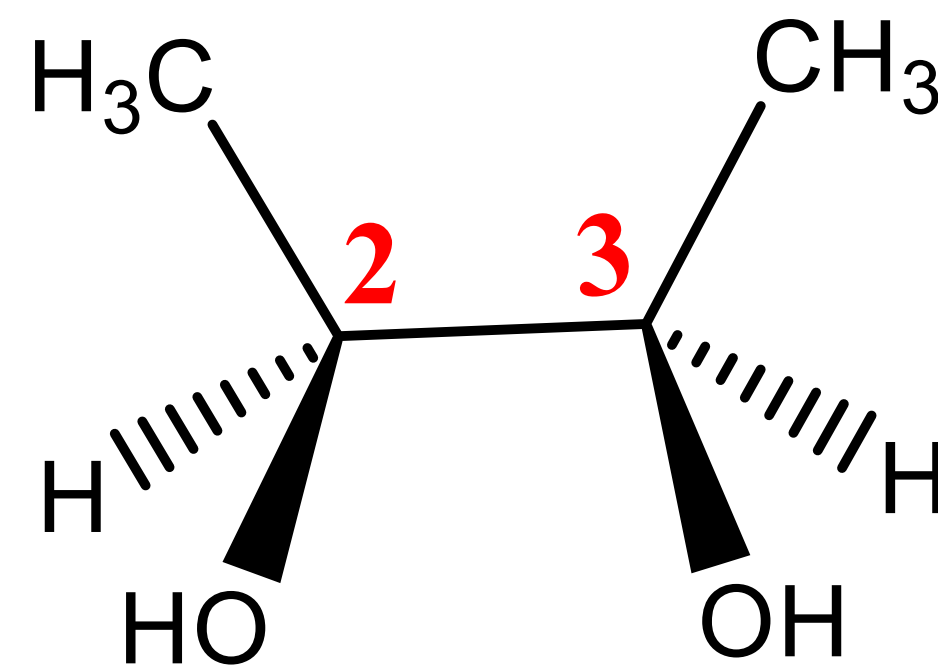
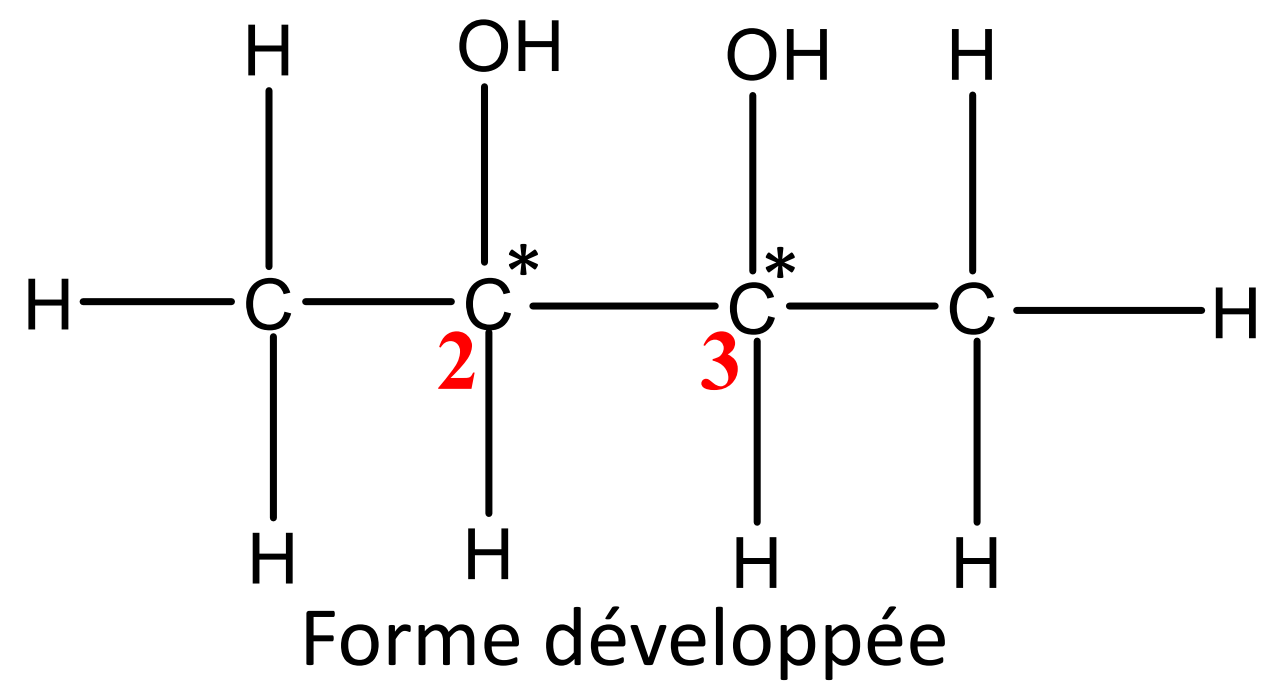
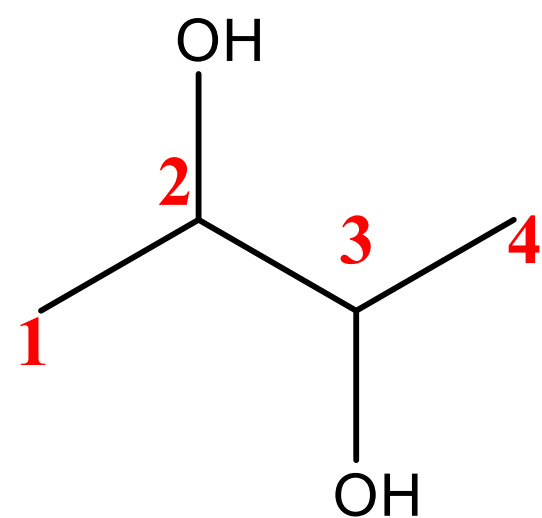
En projection de Fischer, les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan
- La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.



Exp



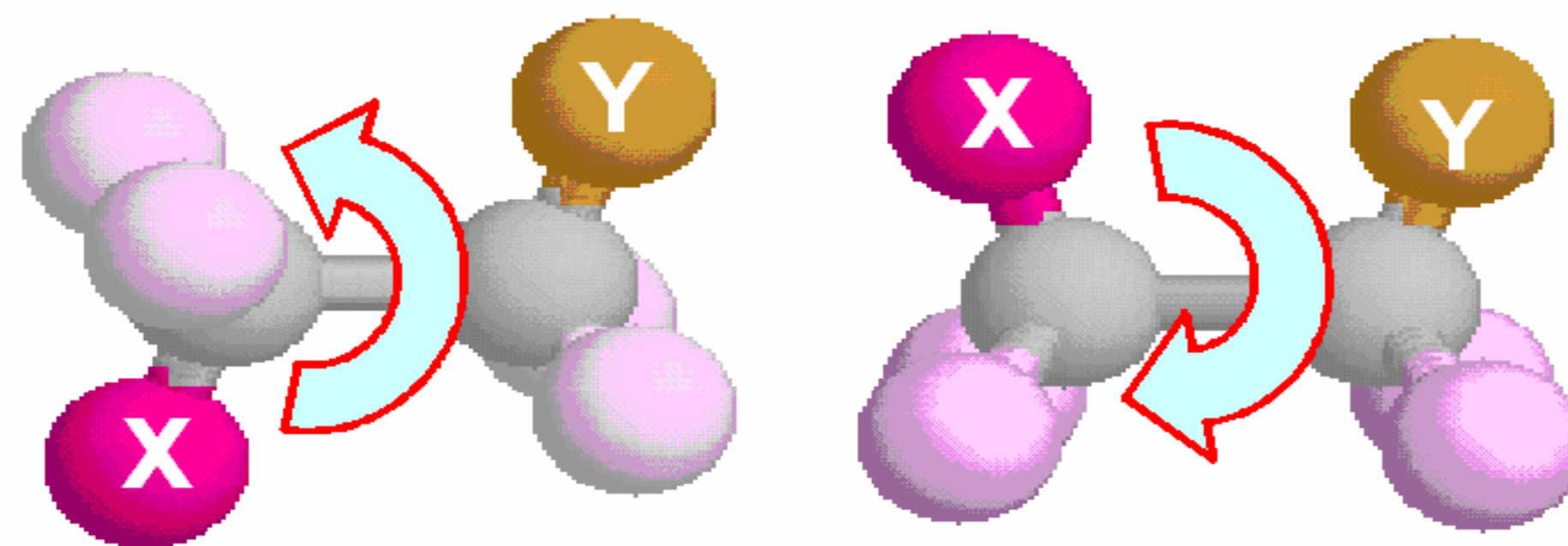


stéréoisomères de conformation

Les stéréoisomères diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace.

Deux stéréoisomères de conformation (conformères) ne diffèrent que par rotation(s) autour de liaison(s) σ .

La déformation associée est généralement peu coûteuse en énergie.

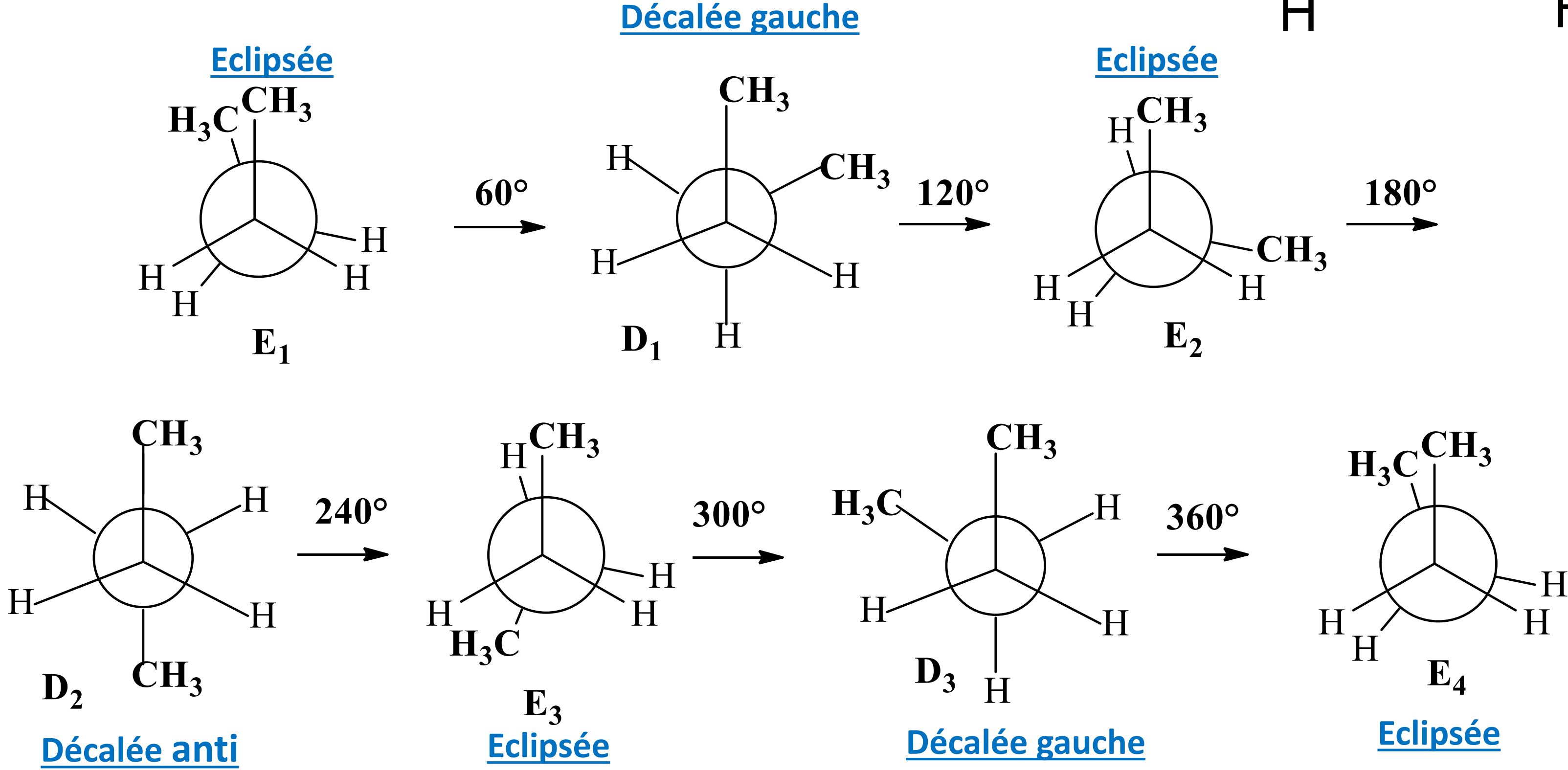
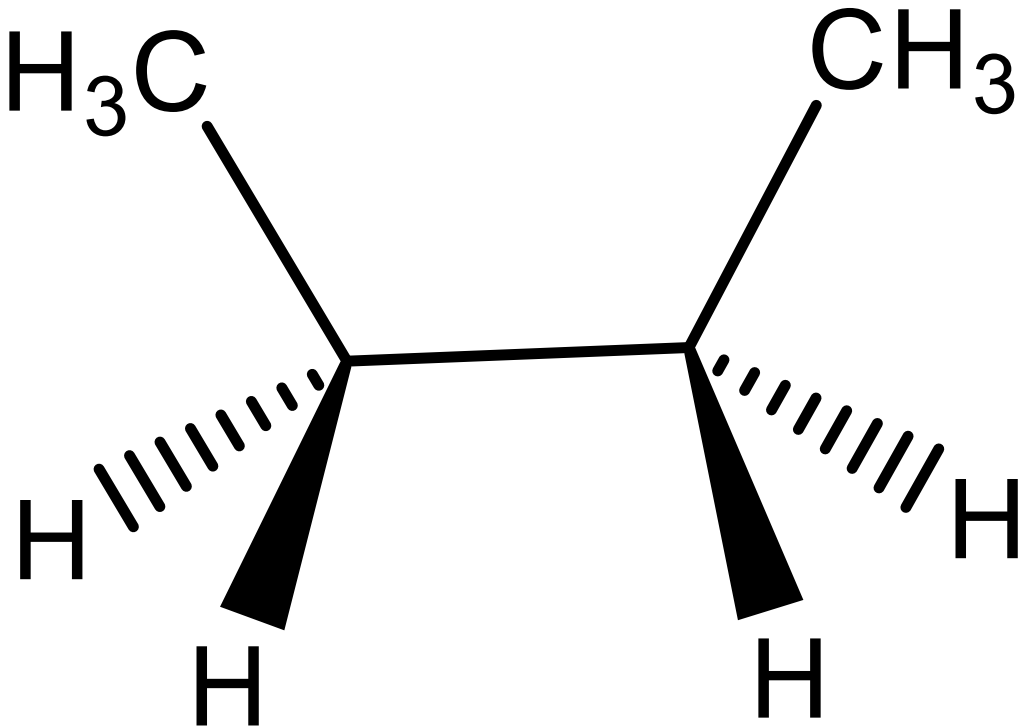


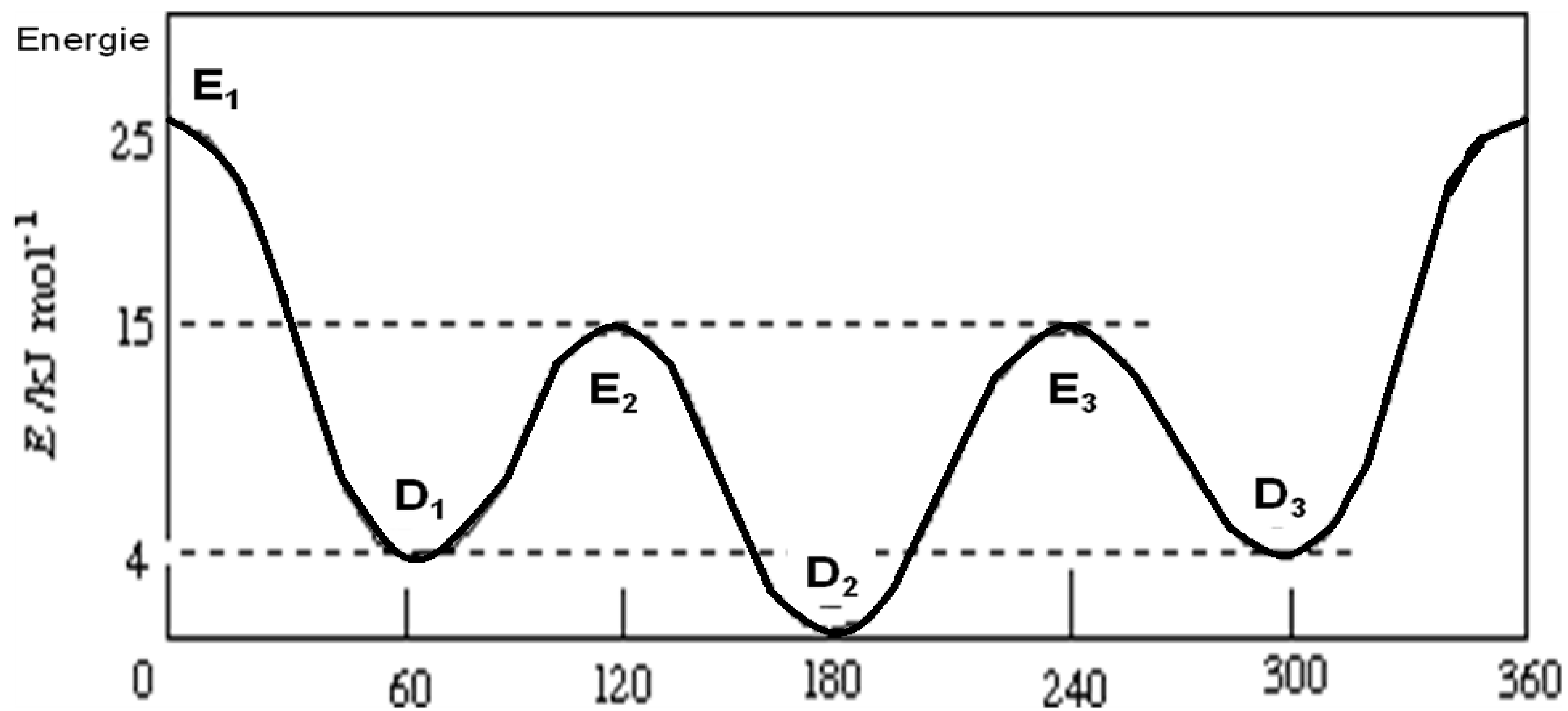
Conformation A

Conformation B

On passe de l'une à l'autre par simple rotation autour de la liaison simple.

Exemple : Cas du butane : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



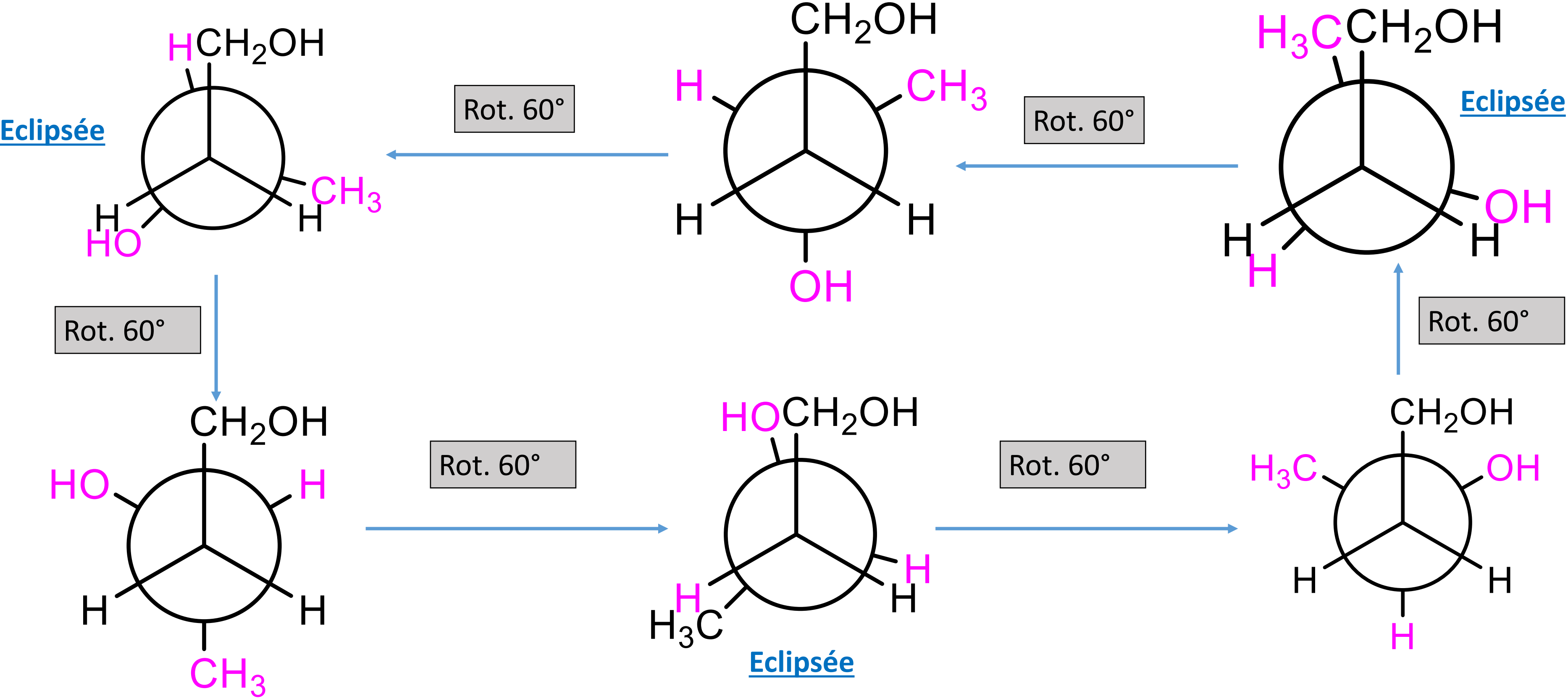
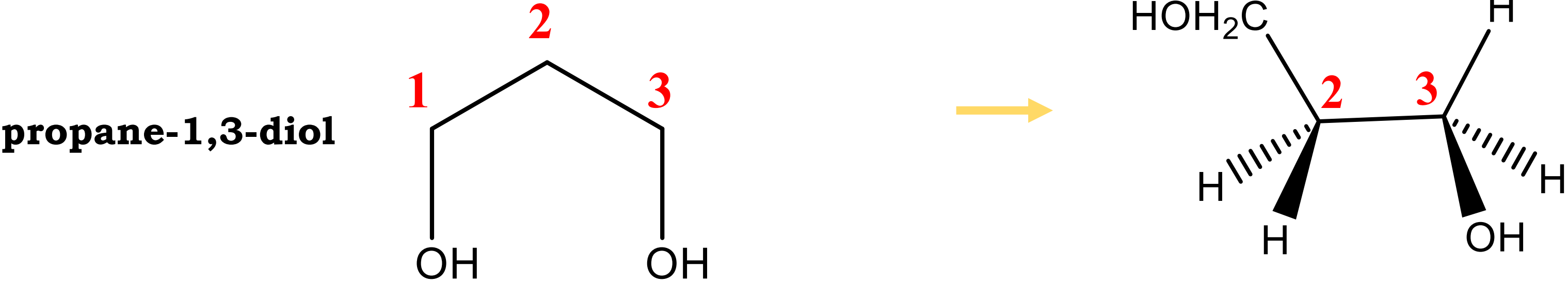


Les conformations les plus stables sont les conformations décalées, la plus stable de toutes étant la **conformation anti** (D_2). C'est celle dont l'énergie est minimale (les deux groupes méthyle $-CH_3$ sont le plus loin possible l'un de l'autre, l'effet de gêne stérique entre les deux est moindre).

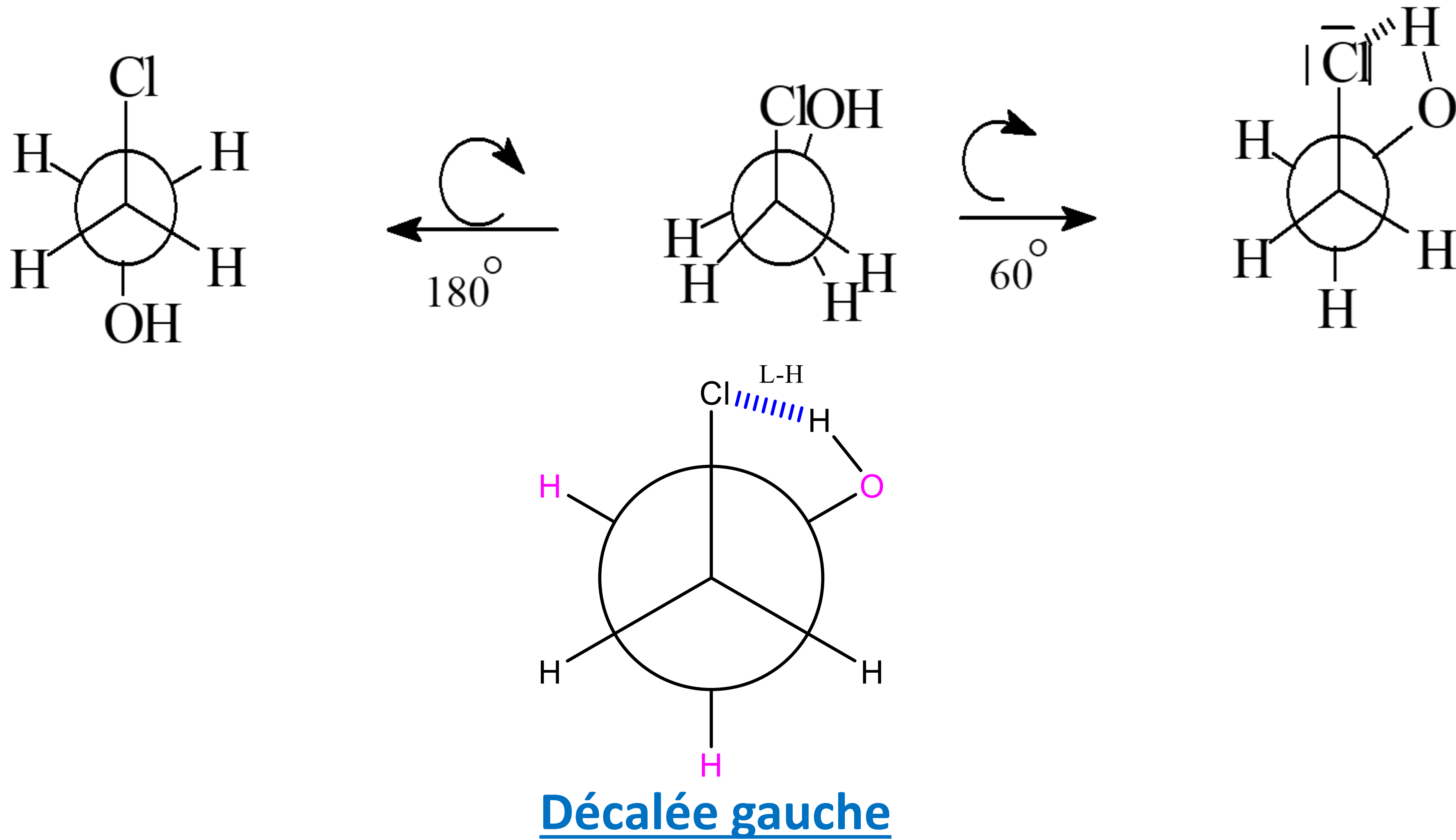
Dans le cas général, la conformation **décalée anti** est la plus stable. Cependant la possibilité de la formation de la liaison (L.H) impose la stabilité de la conformation **décalée gauche** (conformation oblique).

La liaison hydrogène est une attraction de type électrostatique entre un hydrogène lié à un hétéroatome (O, N ou S) et un autre atome électronégatif (O, N, S, Cl, Br, ...)

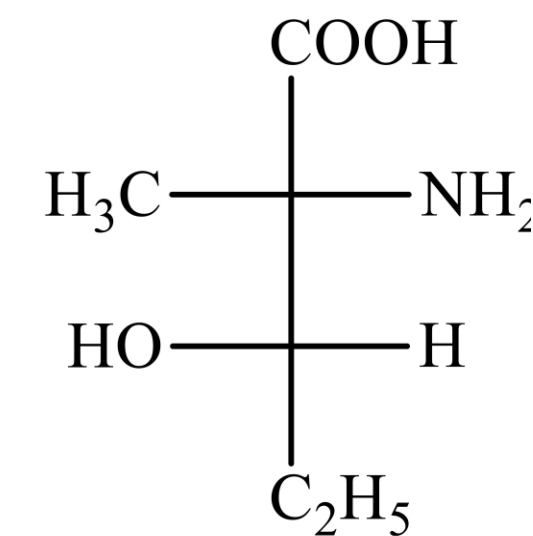
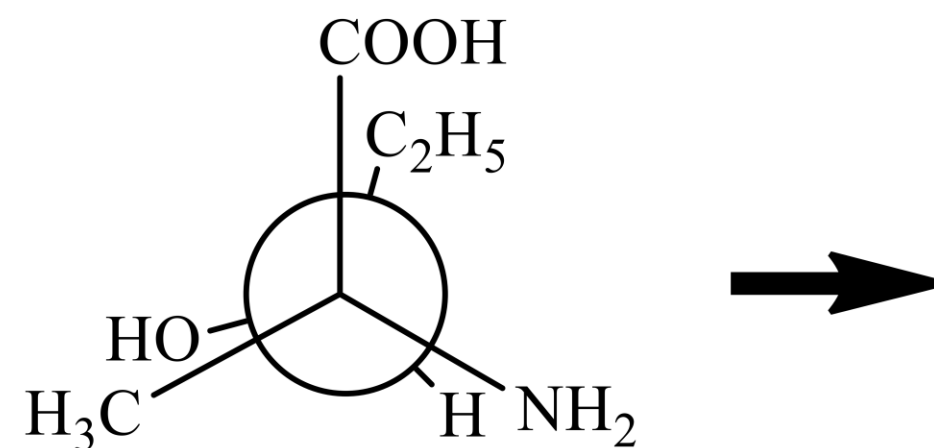
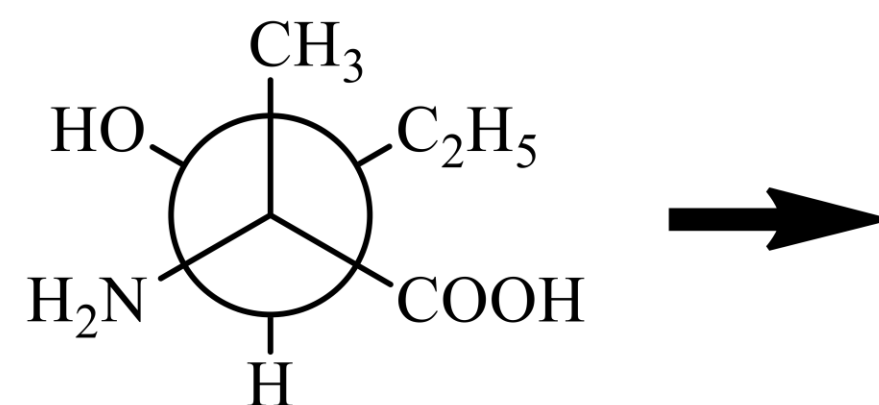
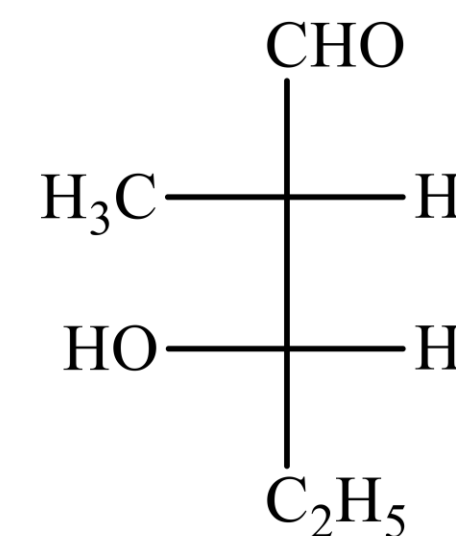
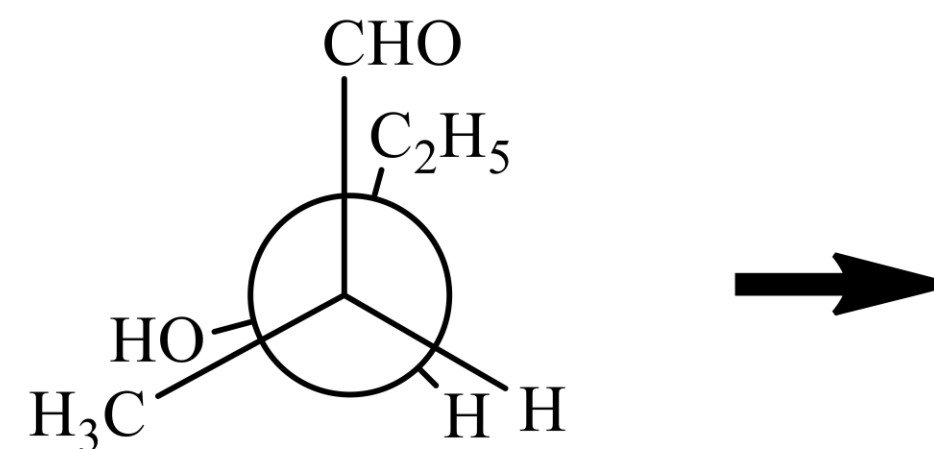
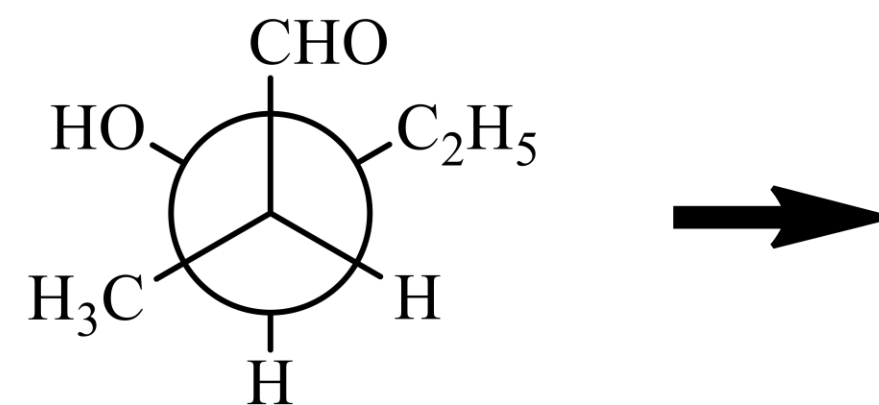
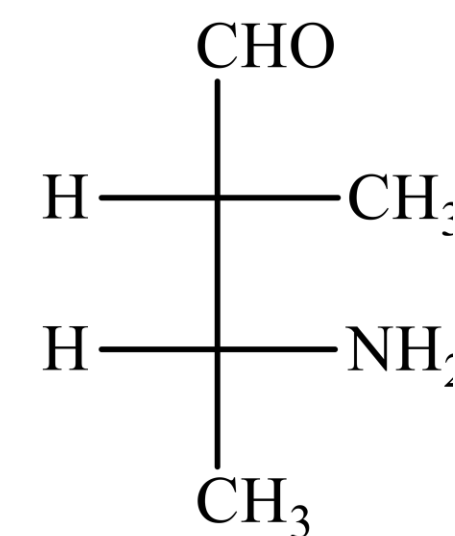
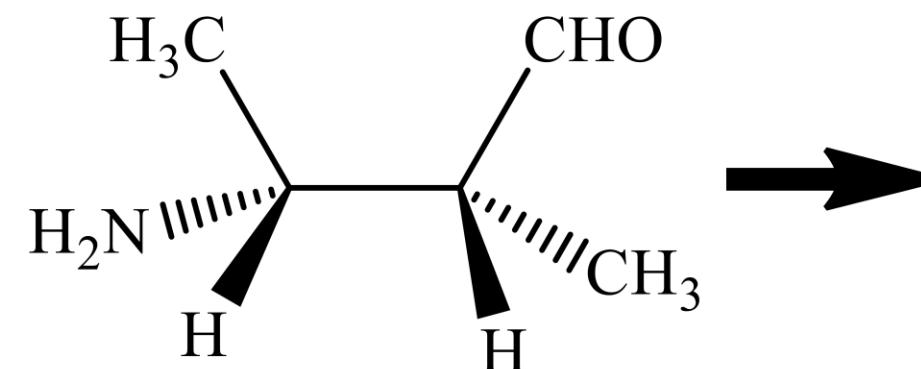
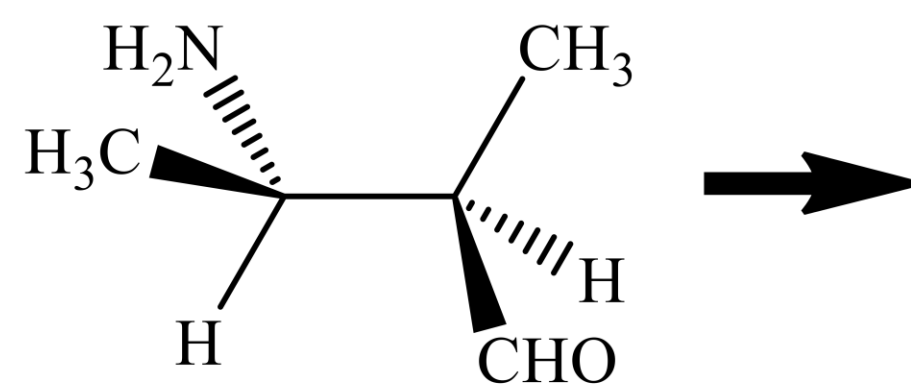
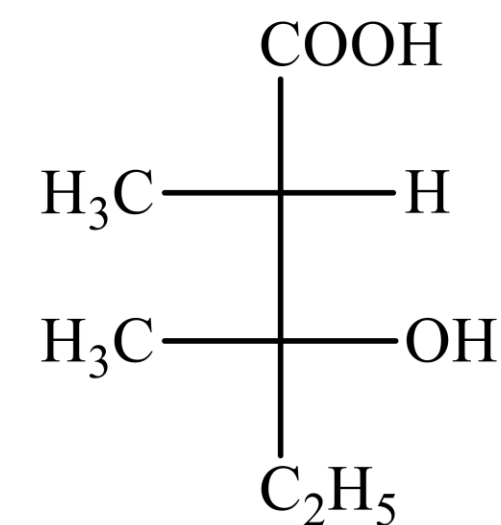
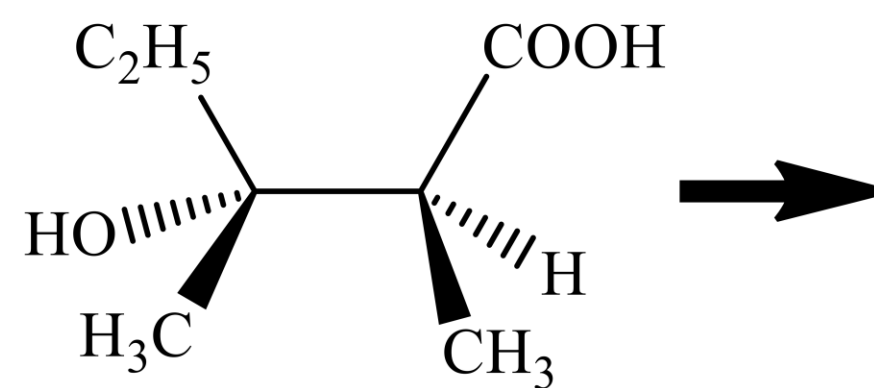
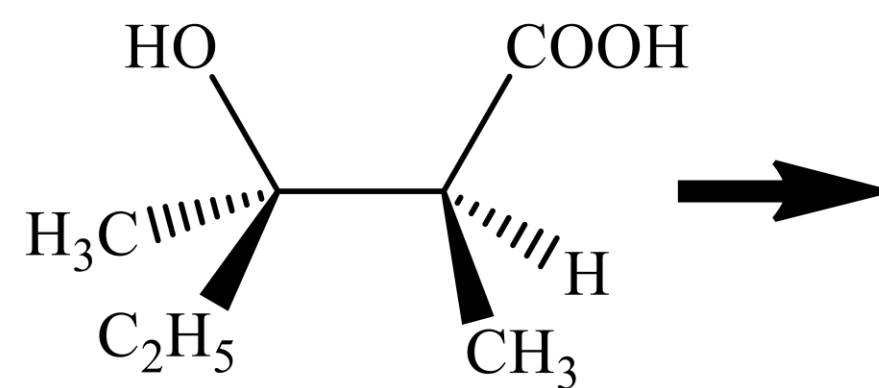
Donner en projection de **Newman** la conformation la plus stable du **but-1,3-diol**.



Donner en projection de **Newman** la conformation la plus stable du **2-chloroethanol**.



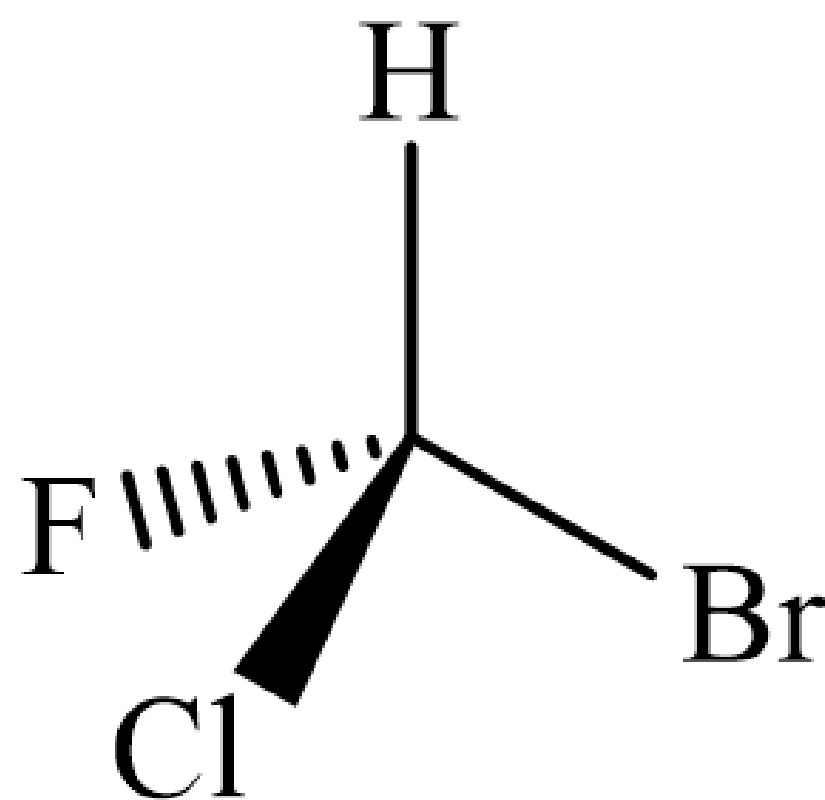
Exp



Configuration absolue du carbone asymétrique

Un carbone asymétrique, appelé aussi **centre chiral**, ou stéréocentre est un carbone tétraédrique hybridé (sp^3) lié à quatre substituants différents.

Exemple :



➤ Règles de Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P.)

La façon dont les molécules s'organisent dans l'espace permet d'attribuer par convention une **configuration** dite **absolue** à chacun carbone asymétrique. Ces configurations sont dites (*R*) (*rectus*) ou (*S*) (*sinister*).

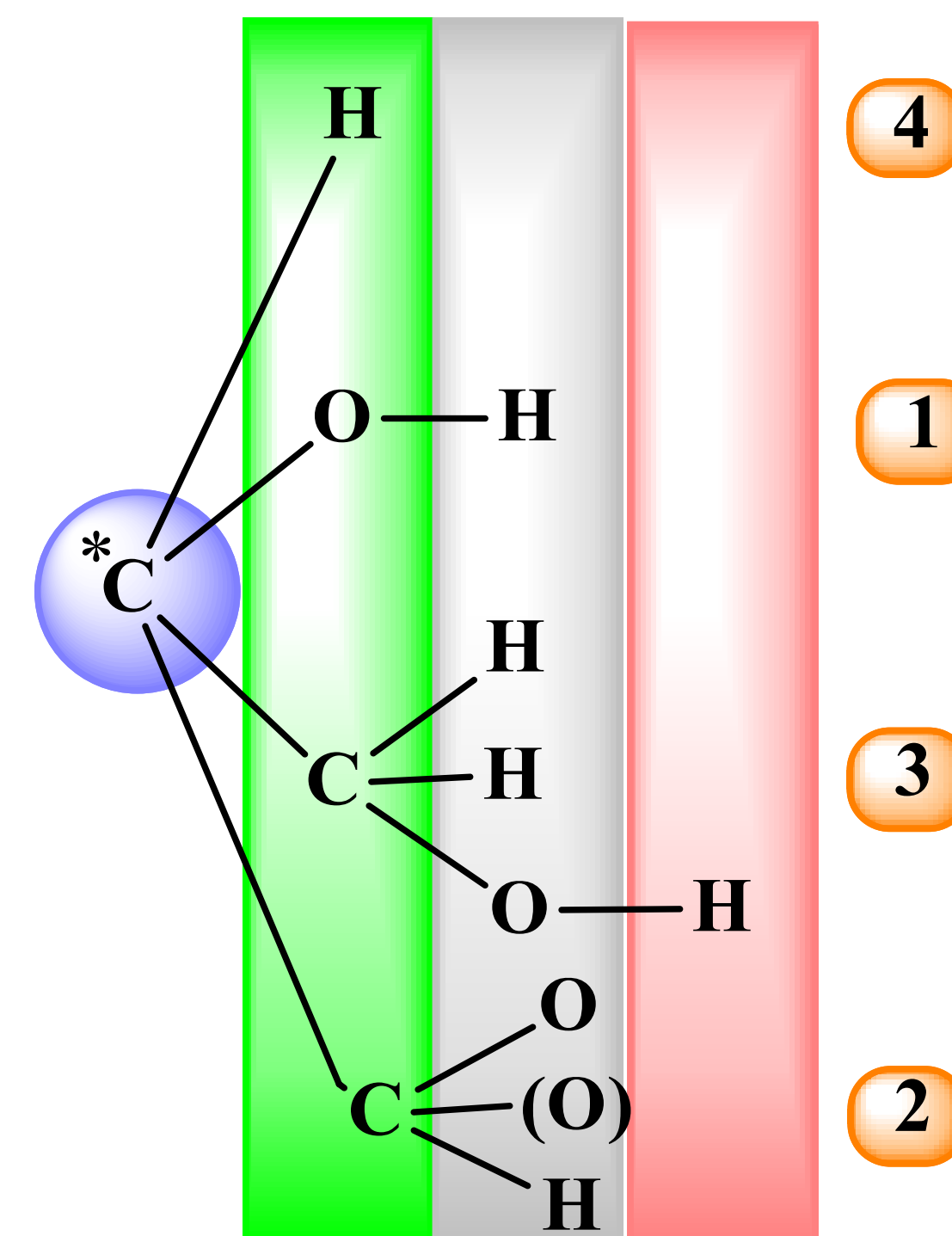
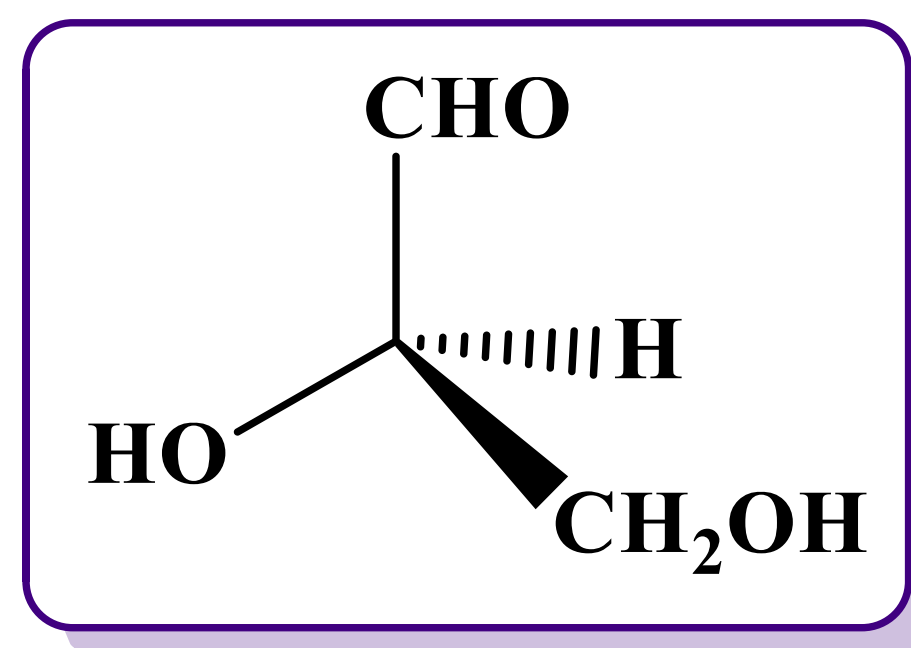
La configuration adoptée, sur la base d'un classement par rang de priorité des substituants (**règles de Cahn, Ingold et Prelog**),

Règle1 : la priorité des atomes diminue avec leur numéro atomique Z

Exemple : $I > Br$; $Cl > F$; $OR > CR_3$

Règle 2 : Si les atomes directement attachés à un centre chiral sont identiques, on compare alors les atomes de 2ème rang.

Exemple : 2,3-dihydroxypropanal



➤ Détermination de la configuration absolue

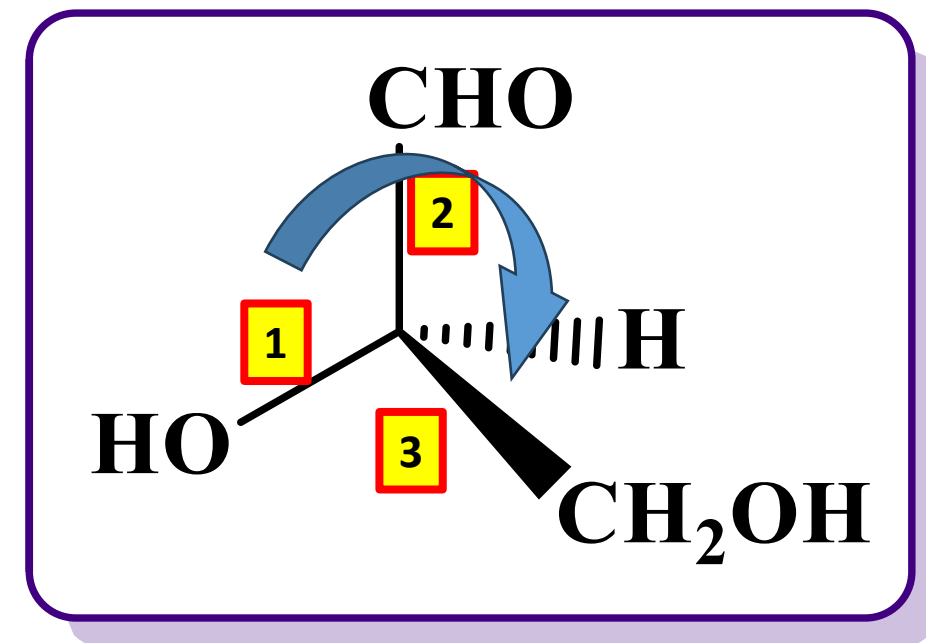
Les quatre substituants 1, 2, 3, 4, de l'atome de carbone asymétrique (C*) sont placés par **ordre de priorité décroissante** : $1 > 2 > 3 > 4$.

L'observateur étant placé de façon opposée à la liaison C*4 :

- Si l'ordre de priorité des groupes 1 2 3 suit la rotation des aiguilles d'une montre, la configuration est ***R*** (rectus, latin, droit).
- Si l'ordre de priorité suit la rotation inverse des aiguilles d'une montre, la configuration est ***S*** (sinister, latin, gauche). Le symbole est ajouté sous forme de préfixe au nom de la molécule.

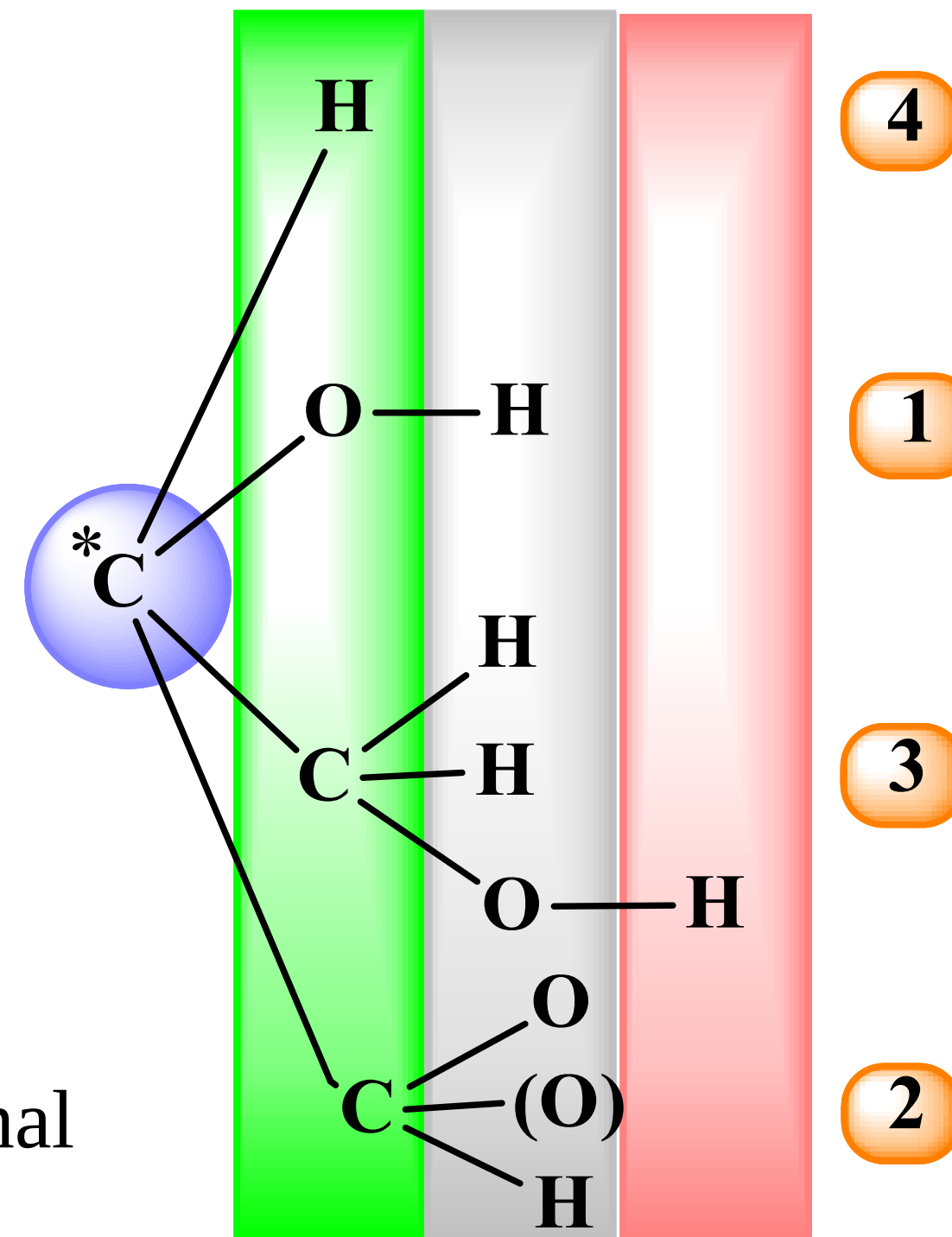
Exp

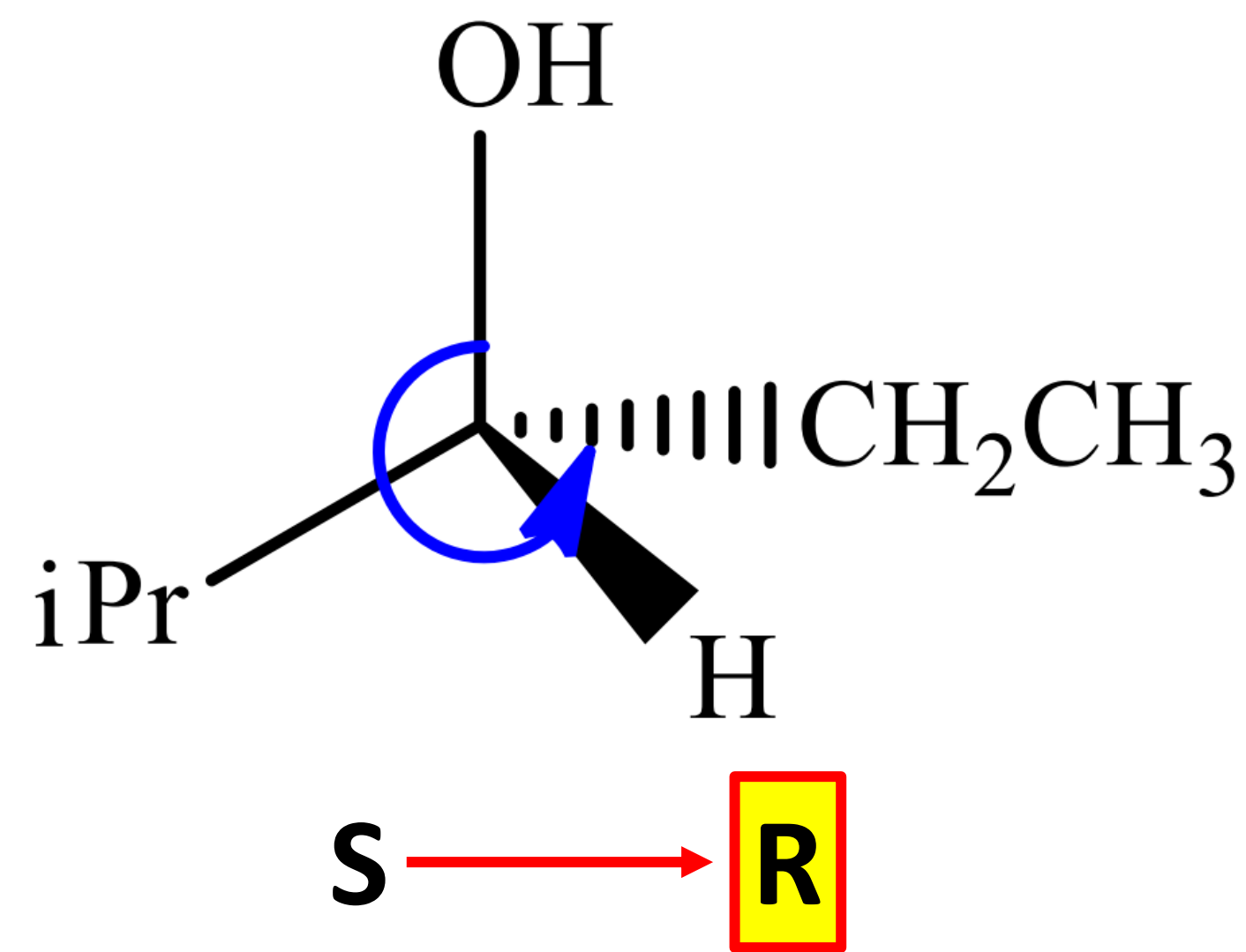
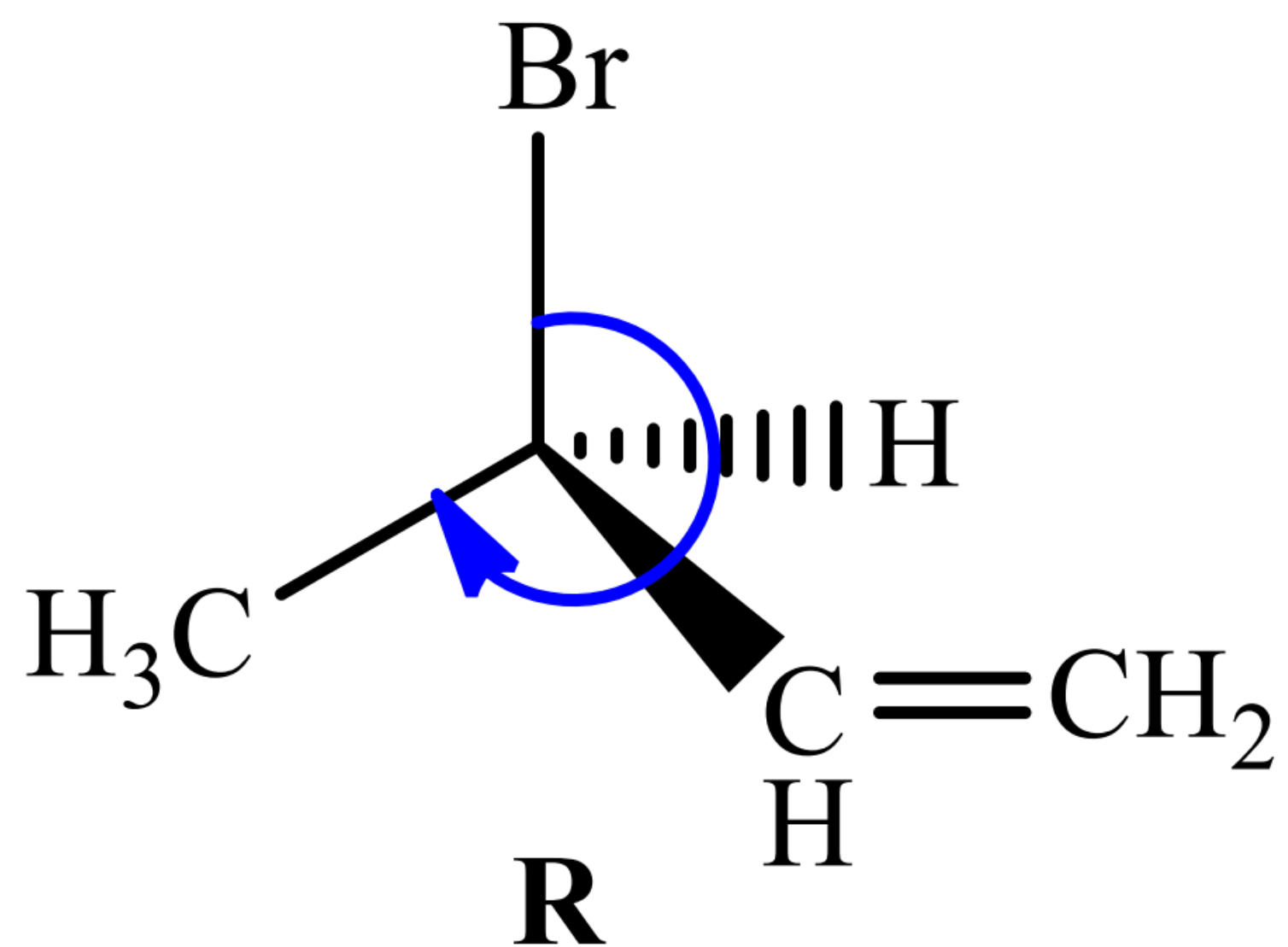
2,3-dihydroxypropanal



R

(R)-2,3-dihydroxypropanal



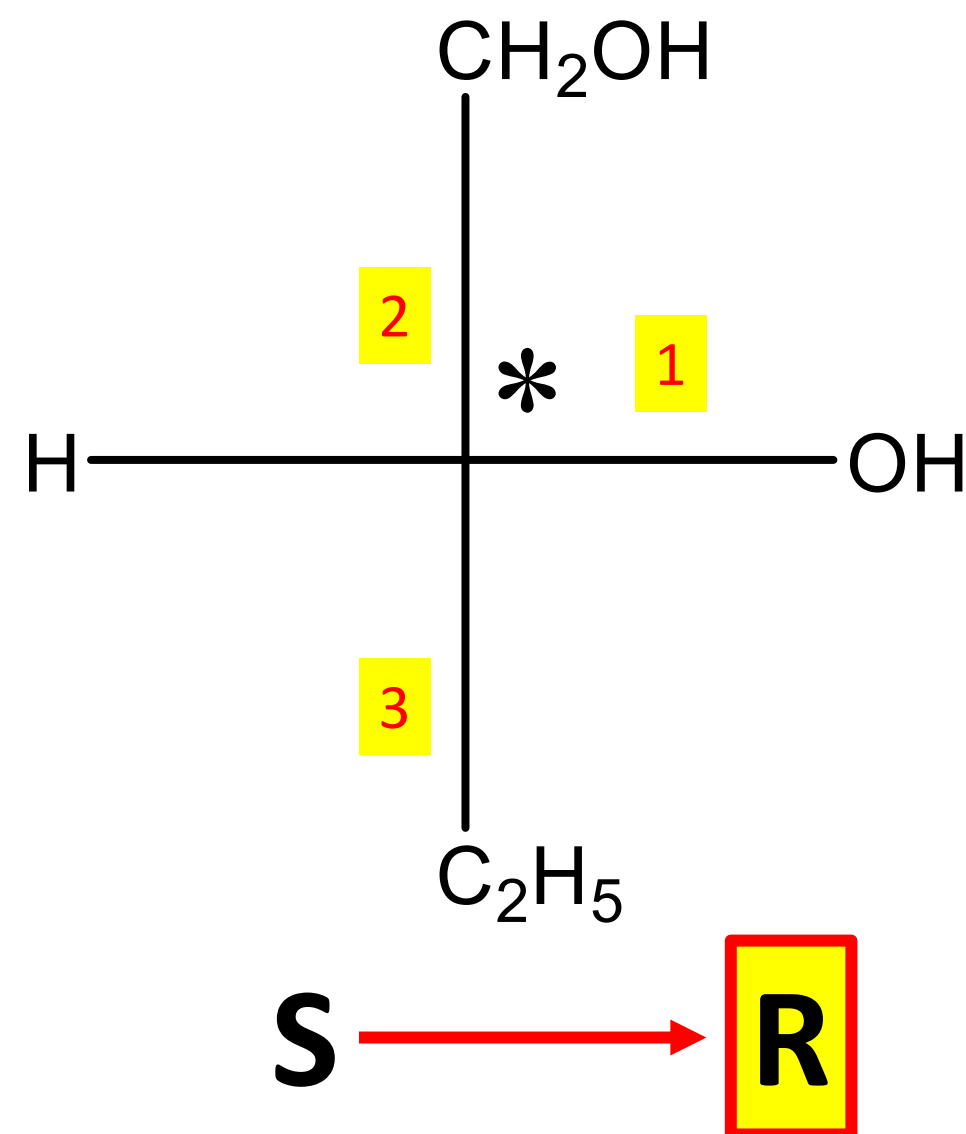


La détermination des configurations absolues R et S peut se faire directement sur la **projection de Fischer**. Pour cela il faut suivre les règles suivantes :

○ **1er cas** : 4 se trouve en position verticale, le sens de rotation $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3$ donne **directement la configuration absolue**.

2ème cas : 4 se trouve en position horizontale, la séquence $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3$ indique **l'inverse de**

Exp

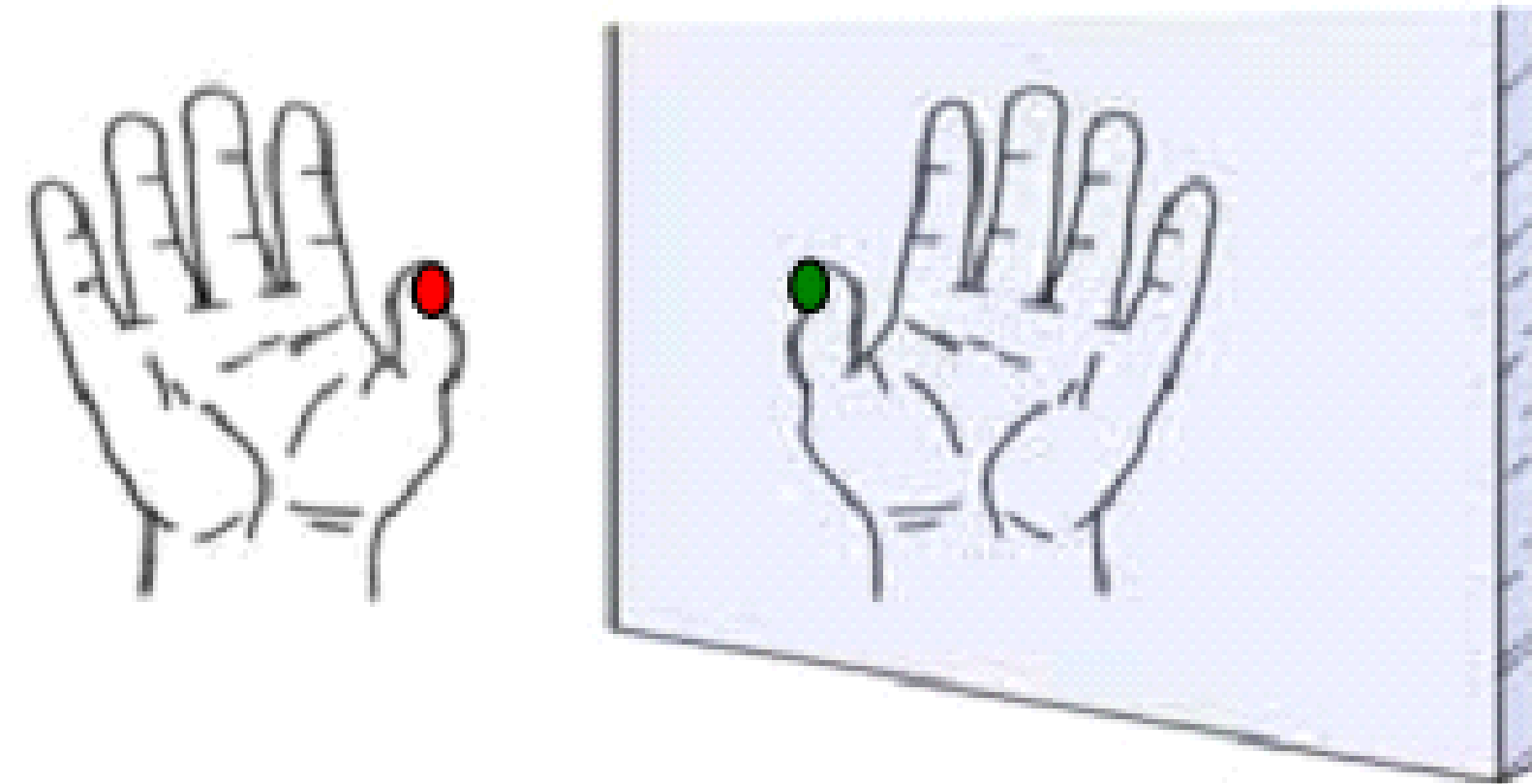


➤ Chiralité

Un objet, tel qu'une molécule dans une conformation ou une configuration donnée, est appelé chiral lorsqu'il est différent de son symétrique par rapport à un plan (miroir).

Exemple : Une main est un objet chiral.

La main droite et la main gauche sont symétriques par rapport à un plan mais elles ne sont pas superposables.

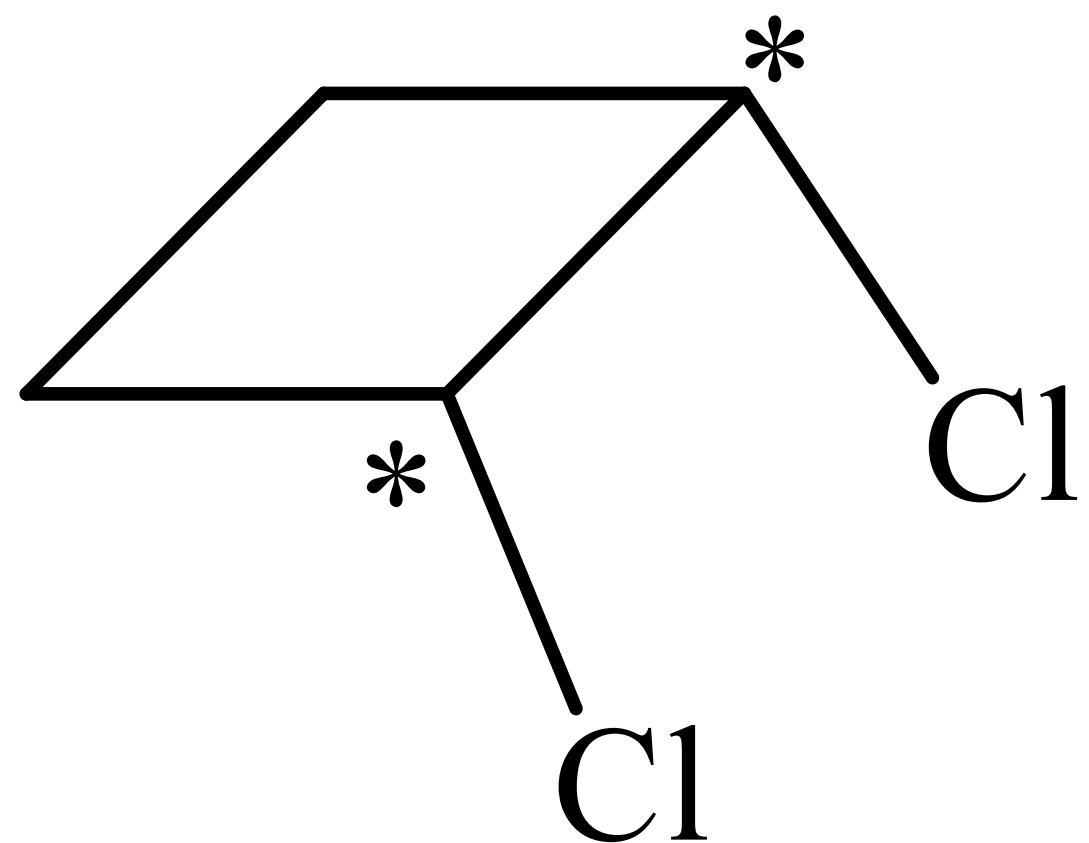


Objet chiral

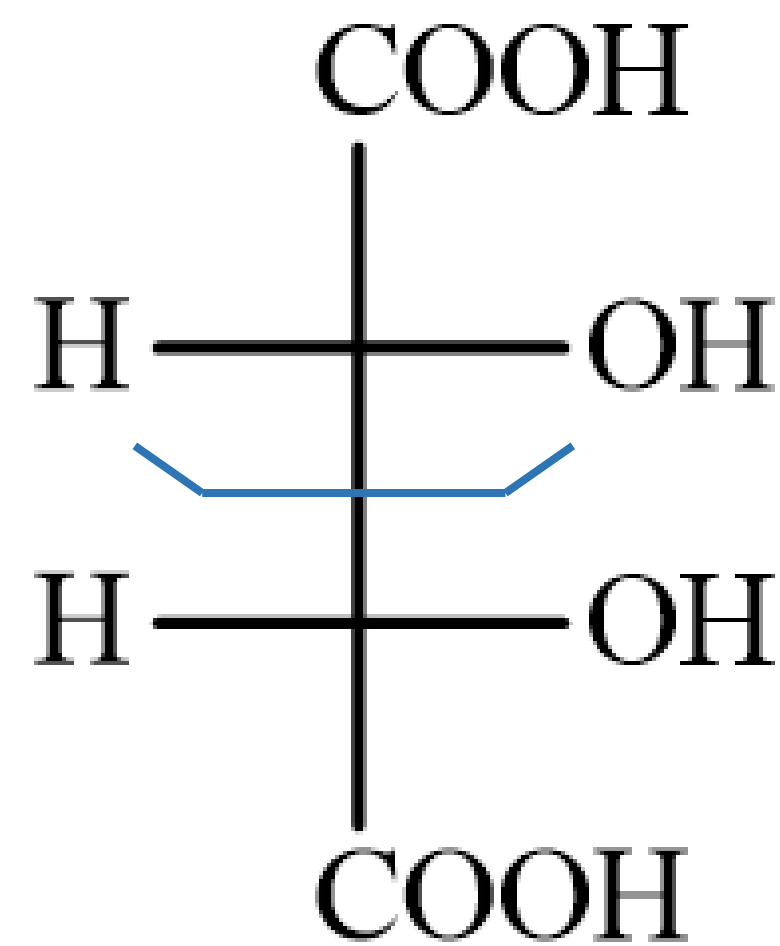
Pour qu'une molécule soit chirale, il faut qu'elle n'ait:

- ni plan de symétrie
- ni centre de symétrie

Exemple



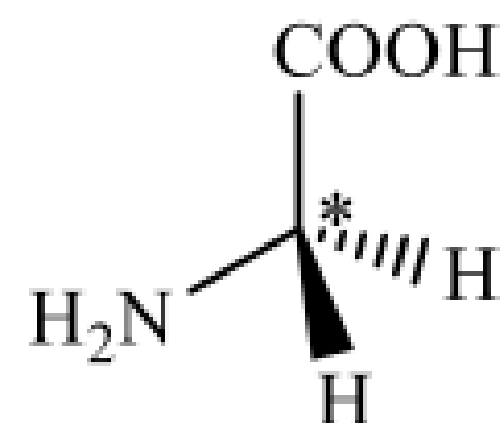
Cette molécule possède un plan de symétrie donc elle est achirale



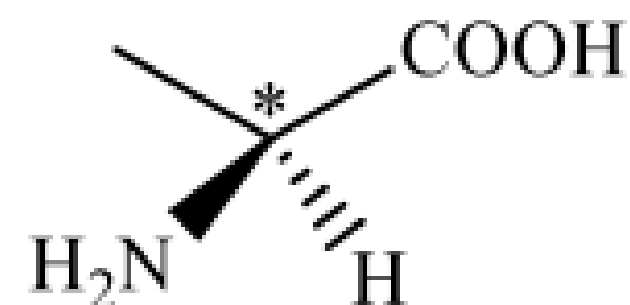
A_1 (2R, 3S)

Cette molécule possède un plan de symétrie donc elle est achirale

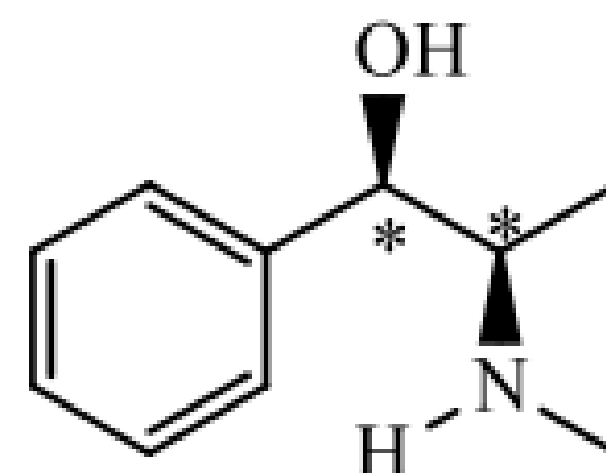
Exemple



- Absence de C^*
 **achirale**

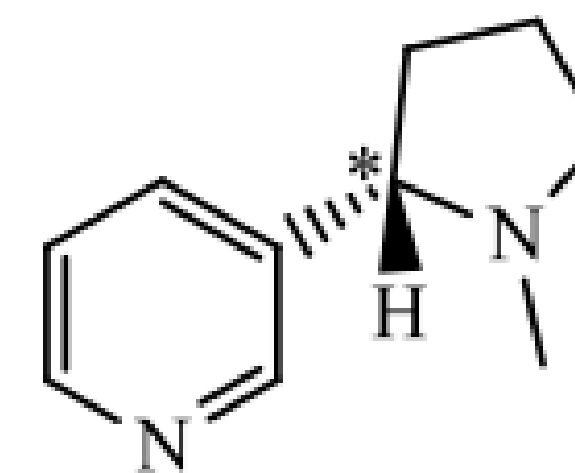


- Présence d'un C*
 ⇒ **Chirale**

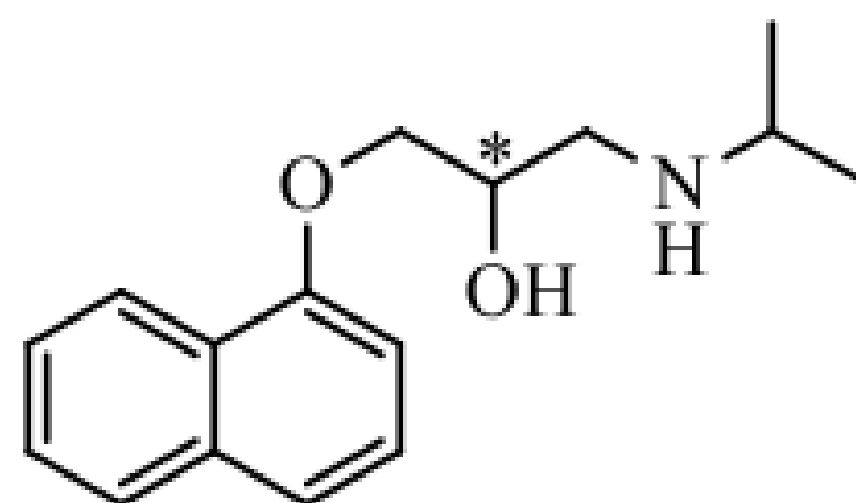


- Présence de 2 C*
- Absence de plan de symétrie

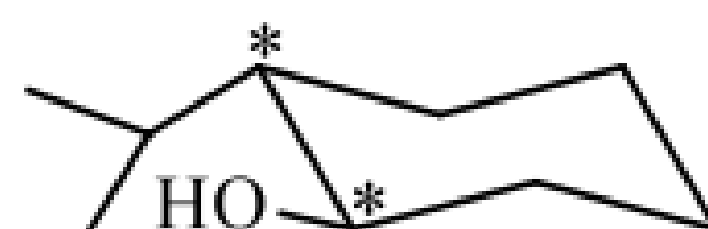
⇒ **Chirale**



- Présence de 1 C*
 **Chirale**

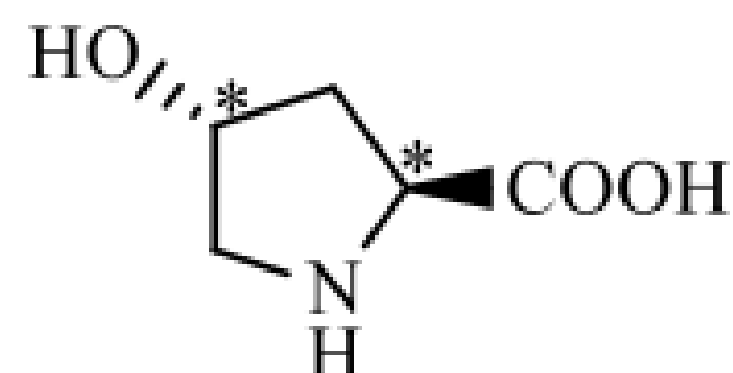


- Présence d'un C*
 **Chirale**



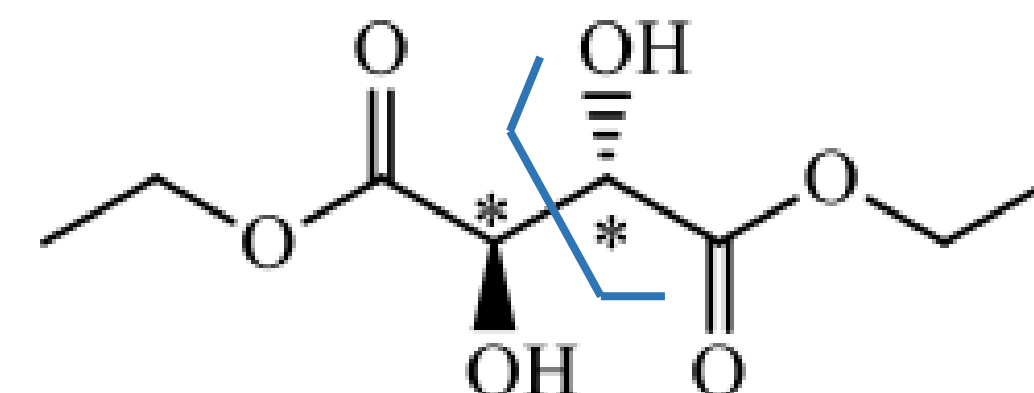
- Présence de 2 C*
- Absence de plan de symétrie

⇒ **Chirale**



- Présence de 2 C*
- Absence de plan de symétrie

⇒ **Chirale**



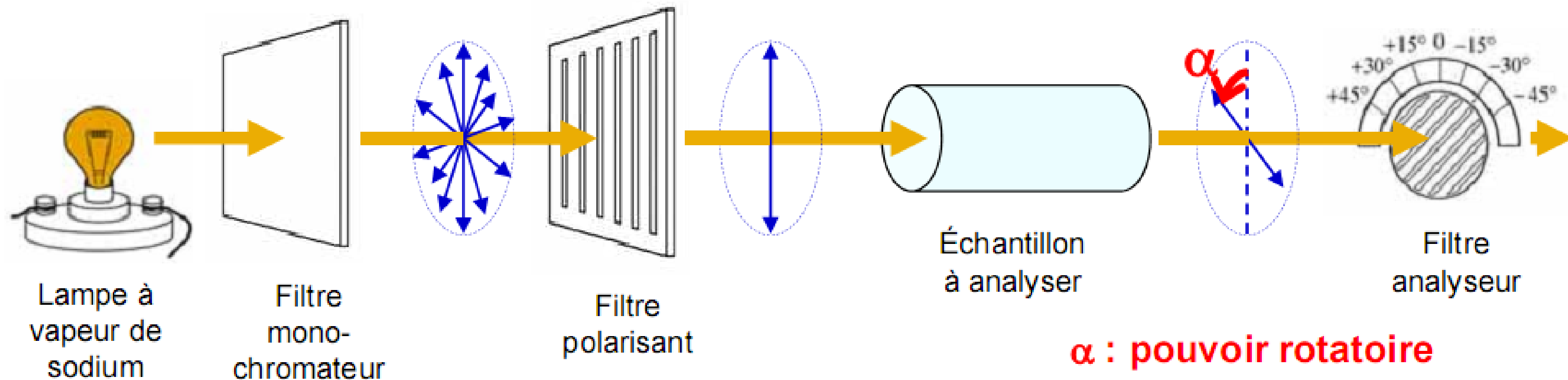
- Présence de 2 C*
- Présence d'un plan de symétrie
⇒ **achirale**

Activité optique

On dit qu'un composé est doué de pouvoir rotatoire, ou encore optiquement actif lorsque traversé par un rayon de lumière polarisée plane, il provoque une rotation du plan de polarisation de ce rayon.

L'expérience est la suivante :

Une source émet une radiation monochromatique non polarisée où toutes les ondes vibrent dans un plan quelconque. Après traversée du prisme polariseur, la lumière est polarisée : seules ont été transmises les ondes vibrant dans un plan parallèle. Ce rayon de lumière traverse alors un tube contenant une solution de produit à analyser, puis est "analysé" par un prisme analyseur. Si le plan de polarisation a tourné d'un angle α , la substance est dite optiquement active. La mesure de l'angle de rotation α permet de définir le pouvoir rotatoire spécifique, caractéristique d'une substance optiquement active, à une température donnée et pour une longueur d'onde donnée.



- Si la déviation est à **droite** (pour l'observateur), la substance est **dextrogyre notée (D)** et le pouvoir rotatoire est compté positivement(+).
- Si la déviation est à **gauche**, la substance **est lévogyre notée (L)** et le pouvoir rotatoire est compté négativement (-).

Remarque:

Il n'y a aucune relation entre la configuration absolue R et S et le signe du pouvoir rotatoire (+) et (-)

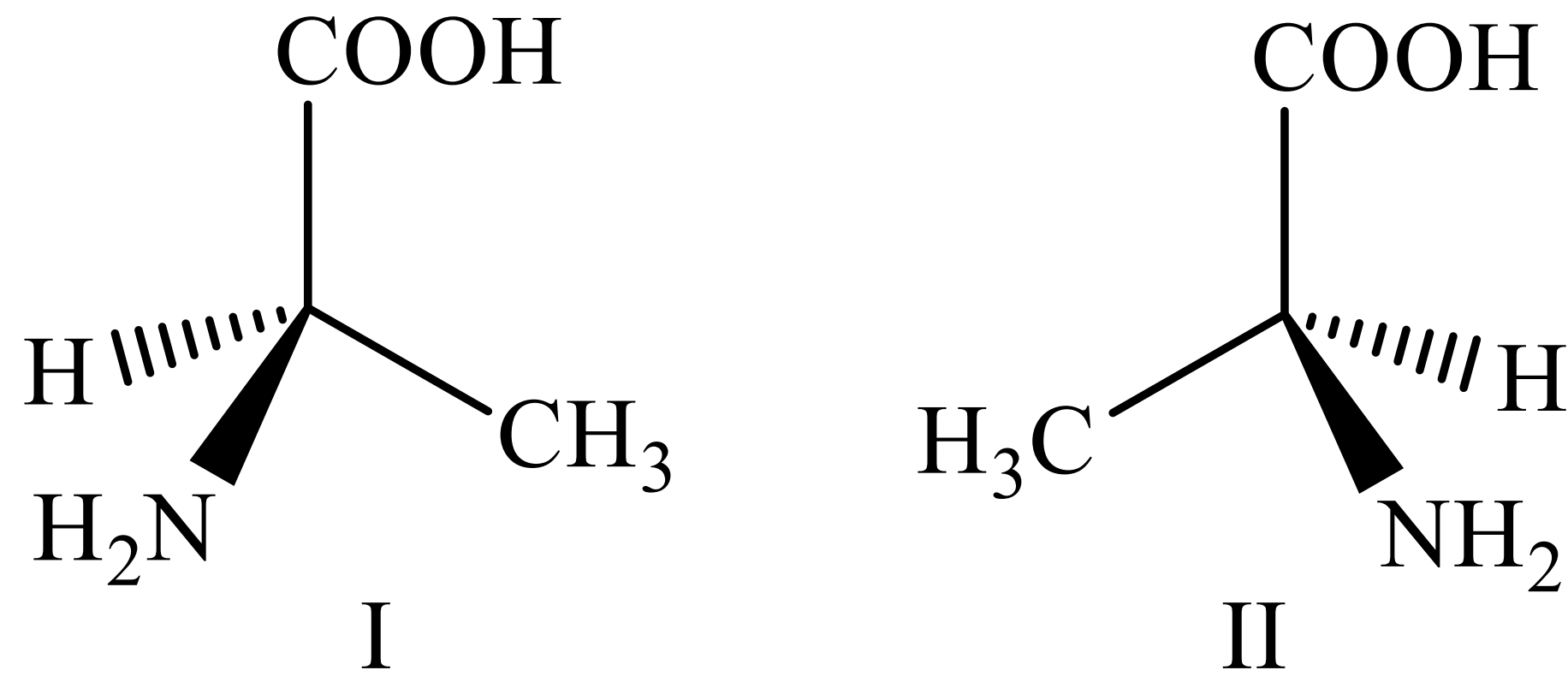
Les stéréoisomères de configuration

Les stéréoisomères de configuration sont des molécules qui ne sont pas *superposables*.
Ce sont des espèces isolables qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes.
On distingue deux types de stéréoisomères de configuration :

- les énantiomères,
- les diastéréoisomères.

➤ Enantiométrie

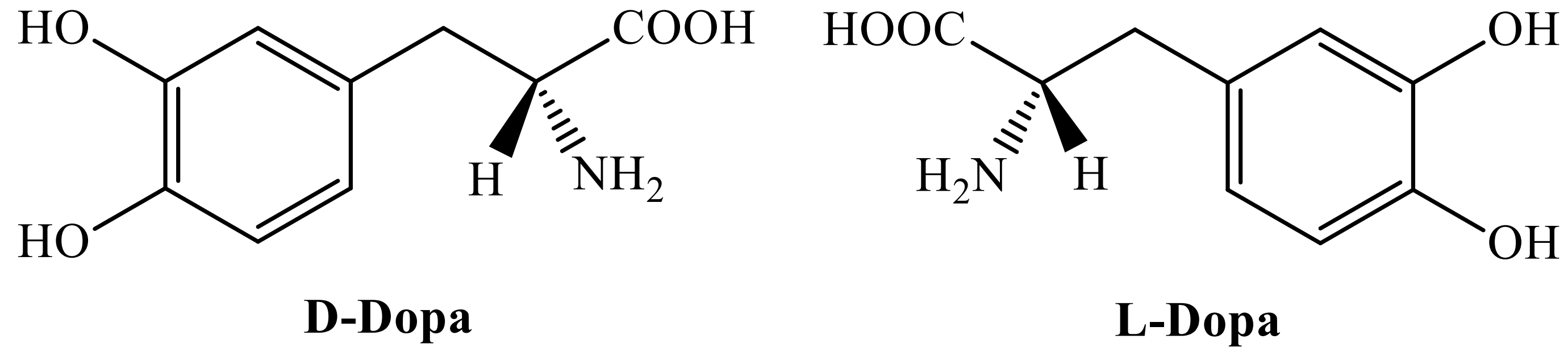
Deux structures symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan et non superposables sont dites énantiomères (du nom grec énantio : opposé) ou inverses optiques.



Les deux structures ne sont pas superposables, elles sont **énantiomères**.

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés chimiques et physiques sauf leur action sur la lumière polarisée. Un mélange de deux énantiomères en quantité équimolaire est appelé **mélange racémique** (mélange inactif par compensation) ($-\alpha$; $+\alpha$).

Exemple 1 :



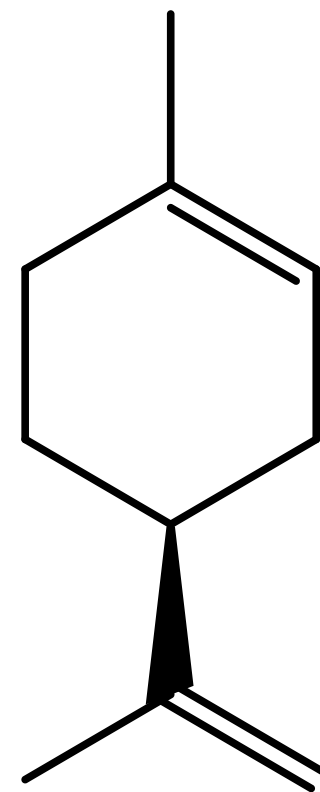
Seul l'énantiomère L-DOPA a une activité thérapeutique

L-DOPA: 3,4-dihydroxyphénylalanine

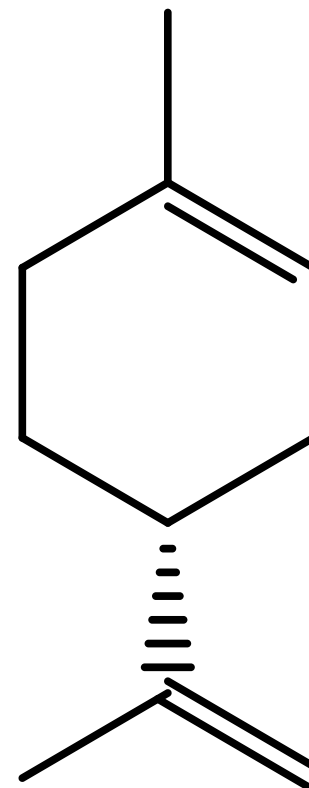
Exemple 2 :

Le limonène est constitué de deux énantiomères qui sont utilisés dans l'industrie des parfums

- le (*R*)-limonène possède une odeur d'orange
- le (*S*)-limonène a une odeur de citron



Odeur de Citron



Odeur d'Orange

Limonène

Remarque:

Il n'y a aucune relation entre la configuration absolue R et S et le signe du pouvoir rotatoire (+) et (-)

Diastéréoisoméris

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir. Les diastéréoisomères, à la différence des énantiomères, ne **possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques** ; ils peuvent donc être plus facilement séparés par distillation, recristallisation ou chromatographie. La diastéréoisoméris peut être due, soit à :

- **Présence d'une double liaison.**
- **Existence de plusieurs carbones asymétriques.**

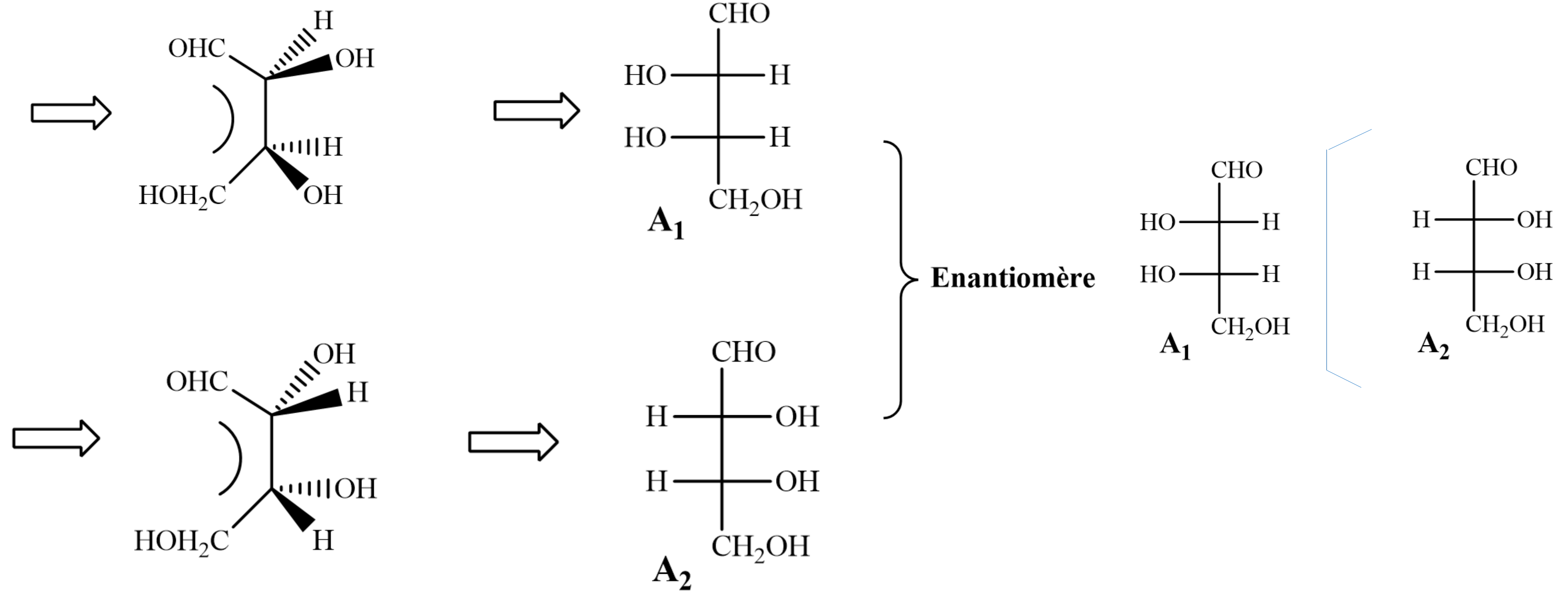
Molécules contenant plusieurs carbones asymétriques

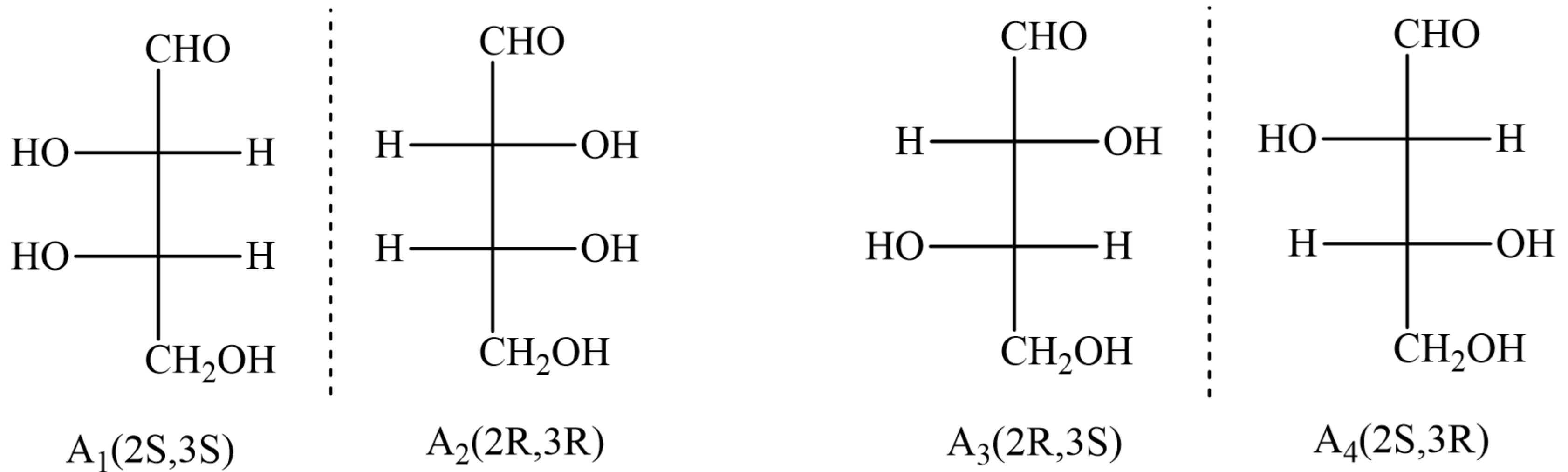
Dans le cas général, lorsqu'une molécule renferme **n** atomes de carbone asymétriques, le nombre maximum de stéréoisomères est **2ⁿ**.

Parmi les stéréoisomères, on peut distinguer des composés énantiomères et d'autres diastéréoisomères qu'on peut considérer comme de véritables isomères géométriques car ils peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques différentes. Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères.

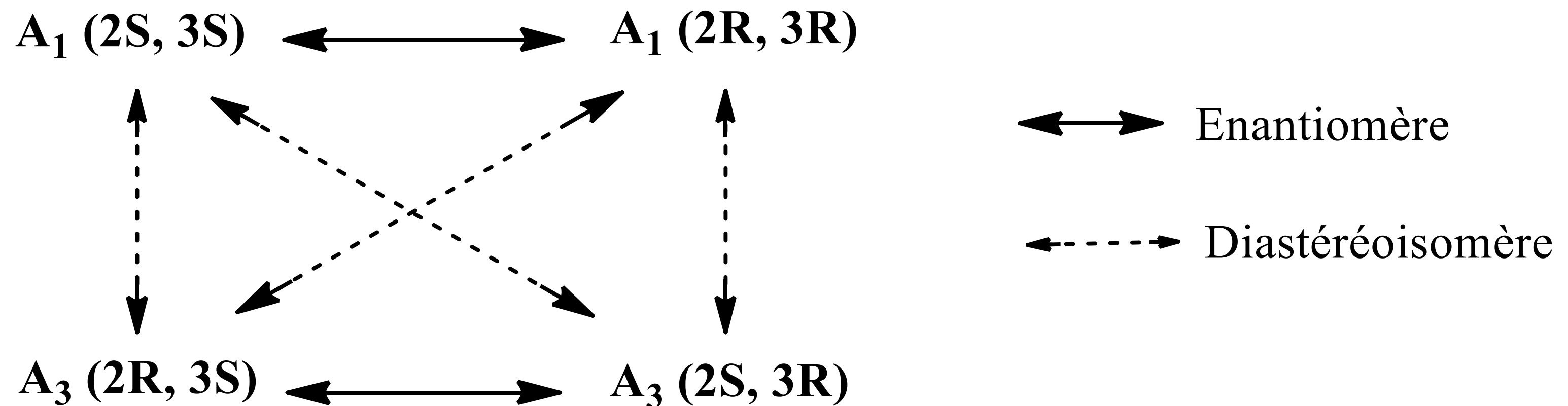
Exemple 1 : 2,3,4-trihydroxybutanal

Exemple 1 : 2,3,4-trihydroxybutanal





Des diastéréoisomères sont des stéréoisomère qui ne sont pas énantiomères (c'est-à-dire qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir).

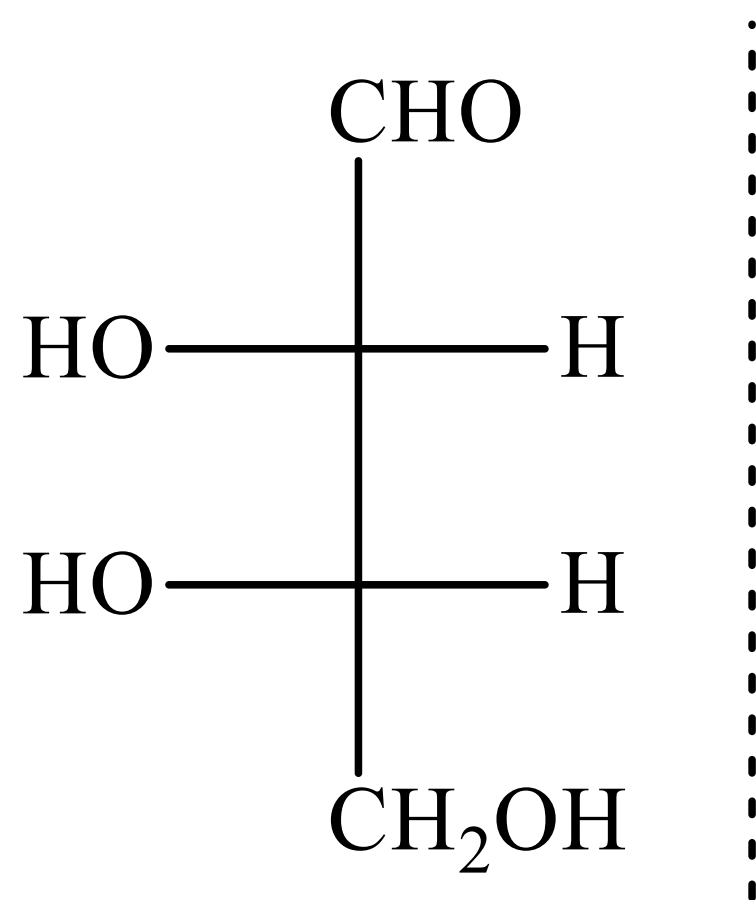


Les relations stéréochimiques entre les 4 stéréoisomères
--

➤ Nomenclature *érythro* et *thréo*

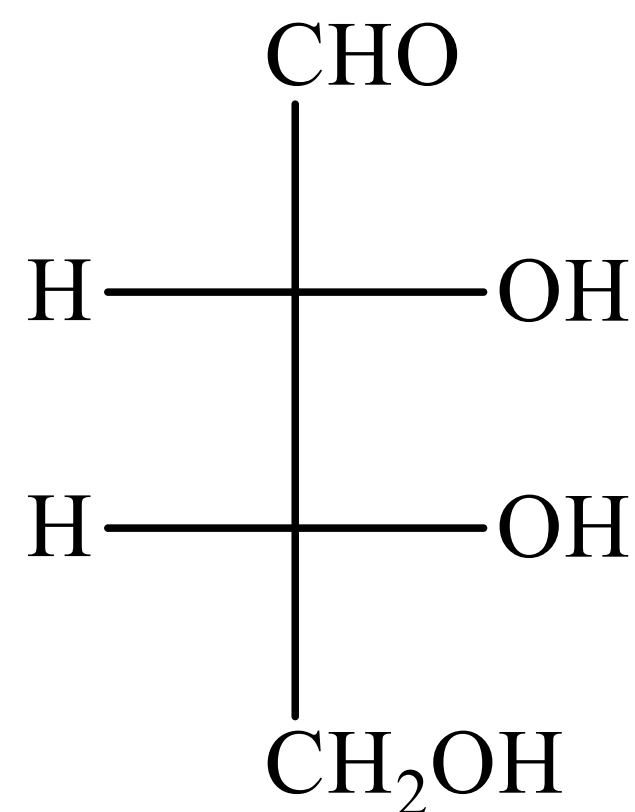
- ***Erythro*** : Quand les substituants identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée,
- ***Thréo*** : Si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée,

Les deux formes (*Erythro* et *thréo*) sont dites **diastéréoisomères**.

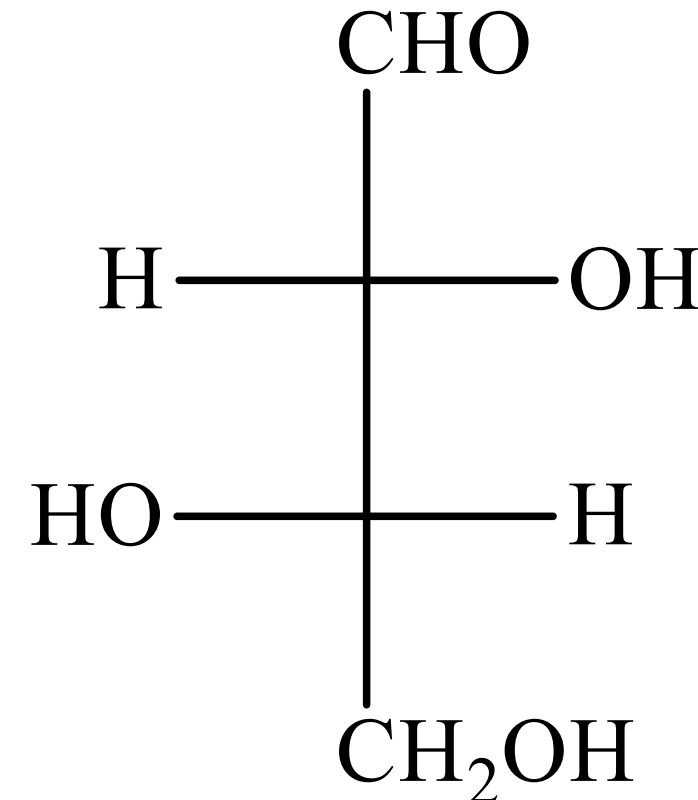


A₁(2S,3S)

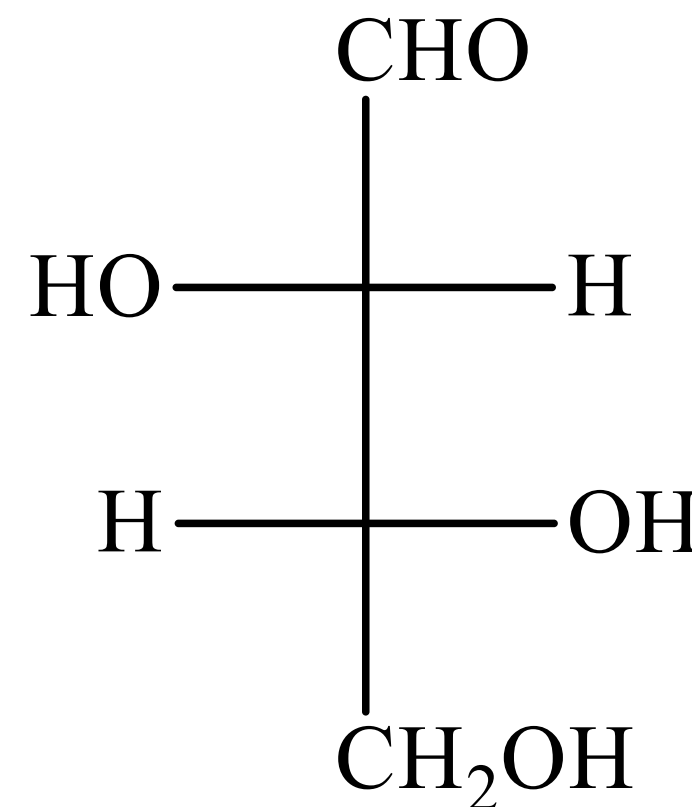
Erythro



A₂(2R,3R)



A₃(2R,3S)



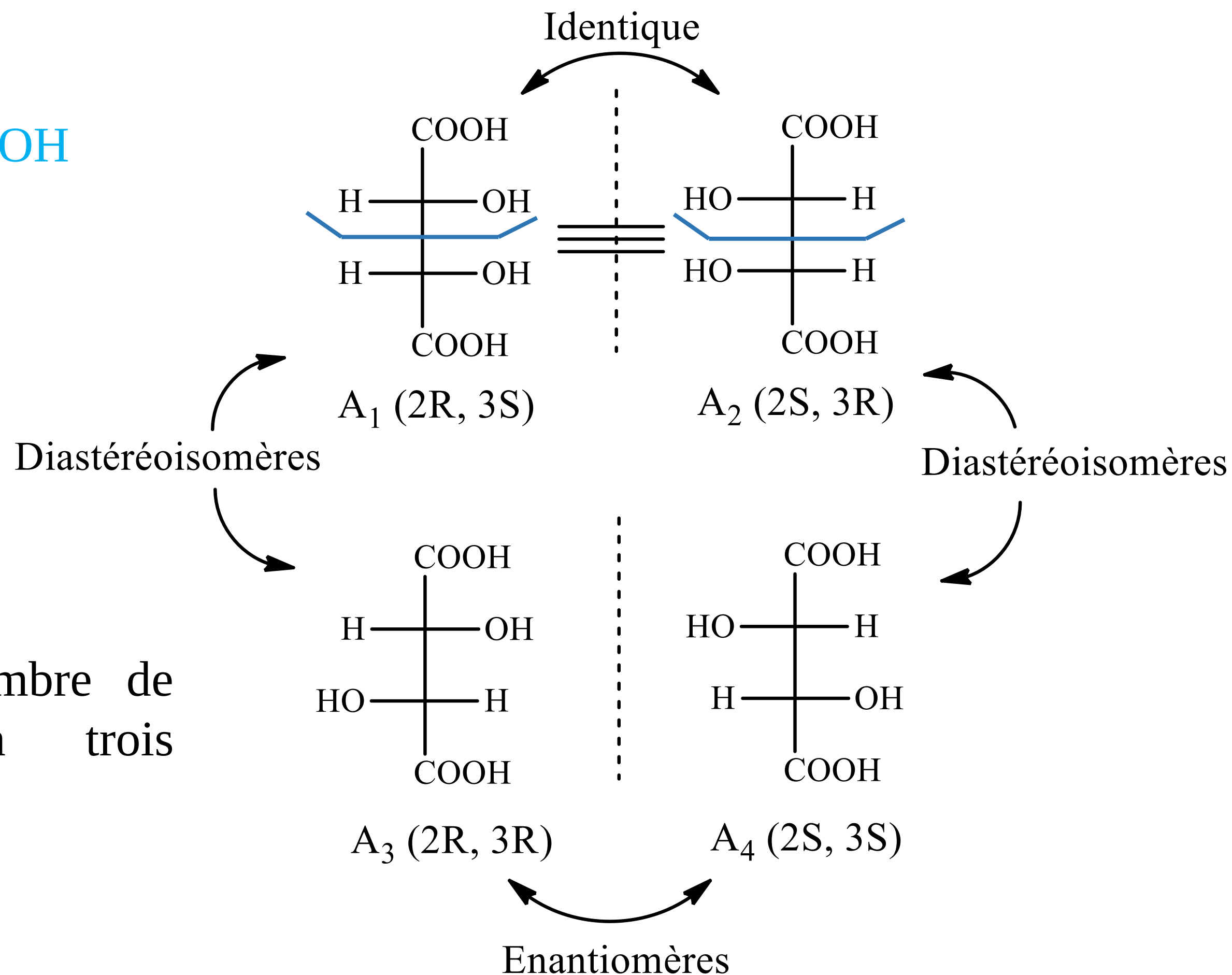
A₄(2S,3R)

Thréo

➤ Cas de molécules symétriquement substituées

Lorsqu'une molécule symétriquement substituée possède n atomes de carbone asymétriques, le nombre maximum de stéréoisomères est $2n-1$.

Exemple : (Acide tartrique)
HOOC-CHOH-CHOH-COOH

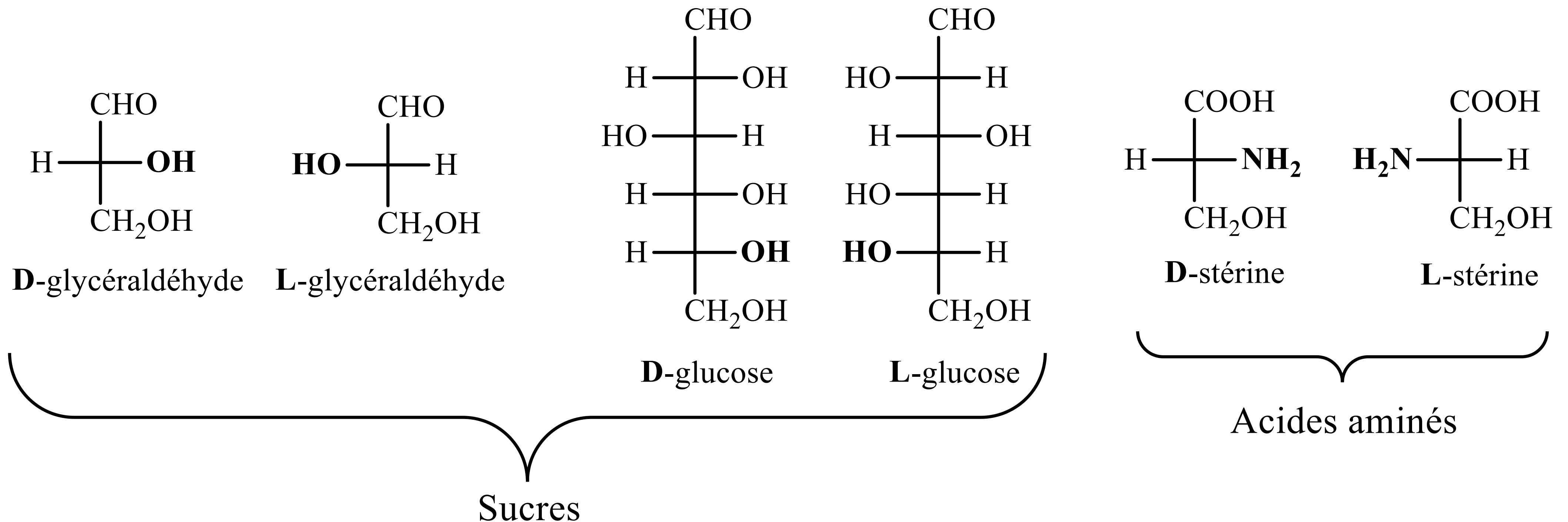


A₁ et A₂ sont identiques le nombre de stéréoisomère se réduit en trois stéréoisomères.

➤ Configurations relatives D, L

La configuration relative est employée pour nommer les sucres et les acides aminés.

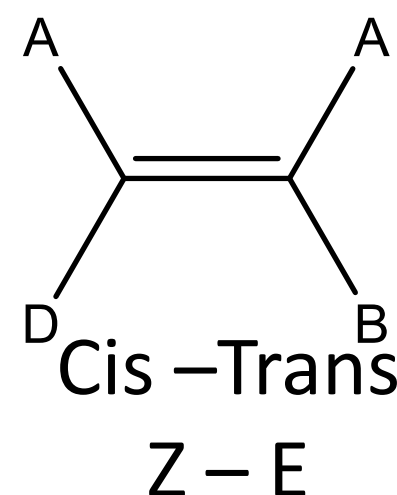
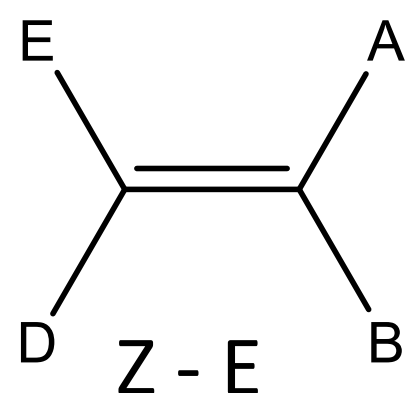
Exemple :



Stéréométrie Géométrique

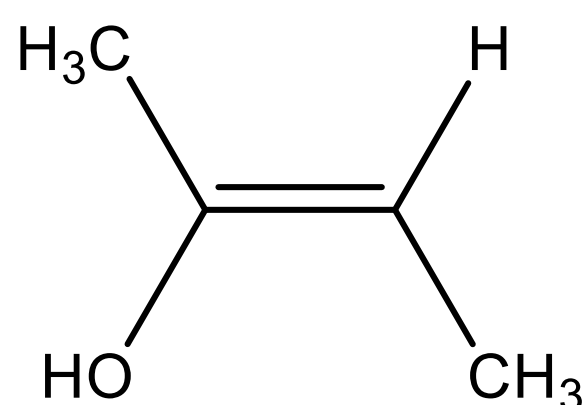
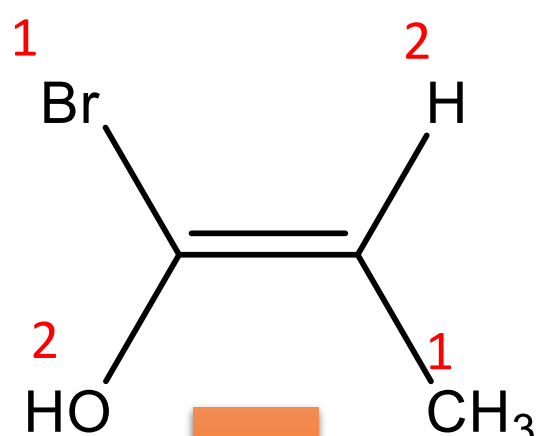
La Stéréométrie géométrique concerne:

les composés éthylénique

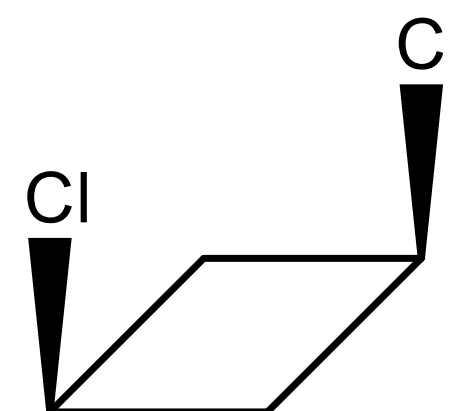


Cis

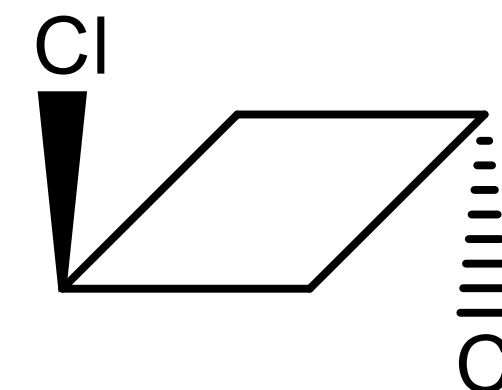
Exp:



les composés cyclique : Cis - Trans



Cis-dichloro-1,3-cyclobutane



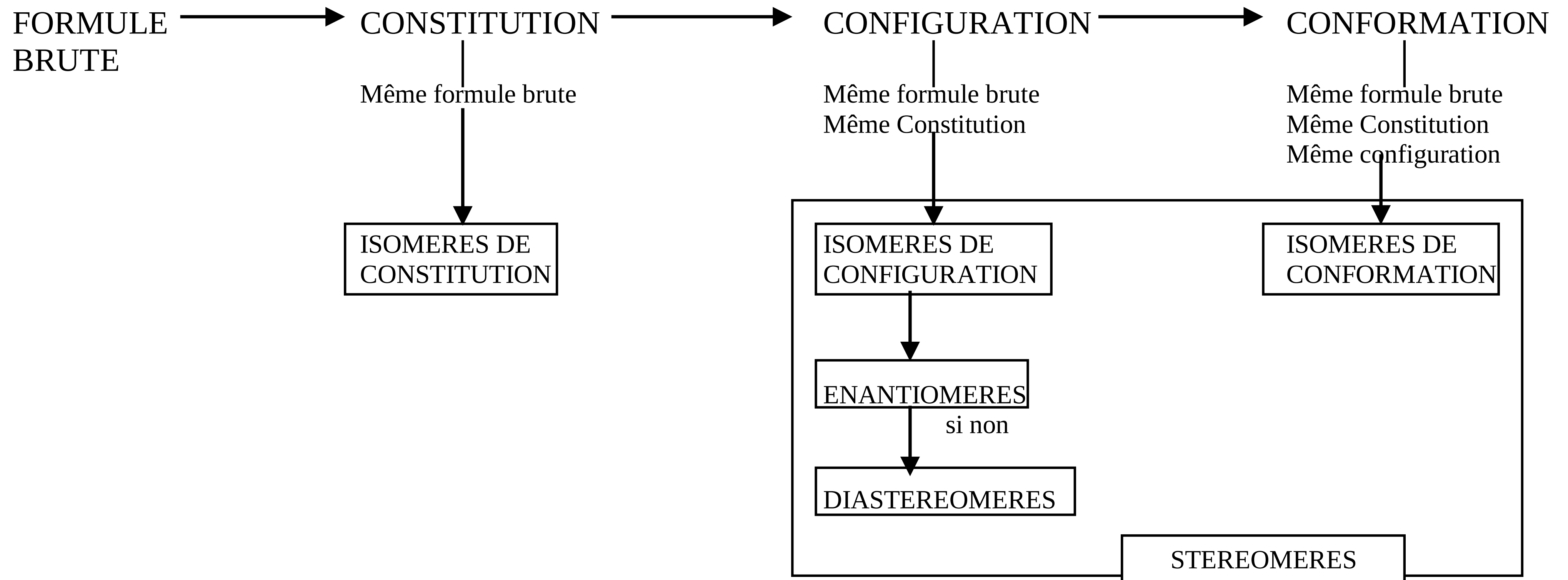
Trans-dichloro-1,3-cyclobutane

Composés cycliques :

On considère le plan moyen du cycle et on dit que deux substituants sont cis s'ils sont placés du même côté de ce plan et trans dans le cas contraire.

Si les groupes les plus volumineux sont du même côté de la double liaison, il s'agit de l'isomère Z. S'ils sont du côté opposé de la double liaison, il s'agit de l'isomère E.

Résumé



Les isomères Z/E appartiennent à la famille des stéréoisomères de configuration. Comme ce sont des molécules qui ne sont pas des images l'une de l'autre dans un miroir, on précise ainsi que ce sont des **diastéréoisomères**

Effet électronique

Effet électronique

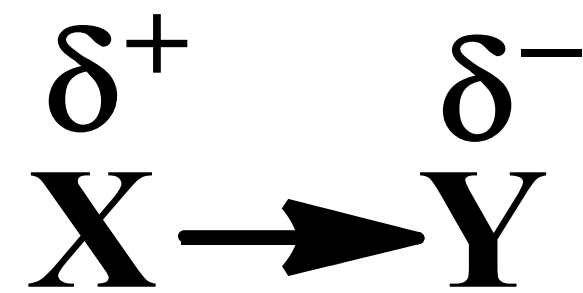
Ils sont à la base de la réactivité. On note 2 types d'effets électroniques, **les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ , et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons π et les électrons n. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule.

Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours

l'effet mésomère qui l'emporte

Effet inductif

C'est la transmission de la polarité d'une liaison le long de la chaîne carbonée. Cette transmission est gouvernée par l'électronégativité des atomes.



Le centre de densité électronique est déplacé du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif (Y). La charge (-) représente une charge formelle négative et la charge (+) représente une charge formelle positive.

On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories :

- **Groupements à effet inductif donneur (+I).**
- **Groupements à effet inductif attracteur (-I)**

Les effets inductifs donneurs +I

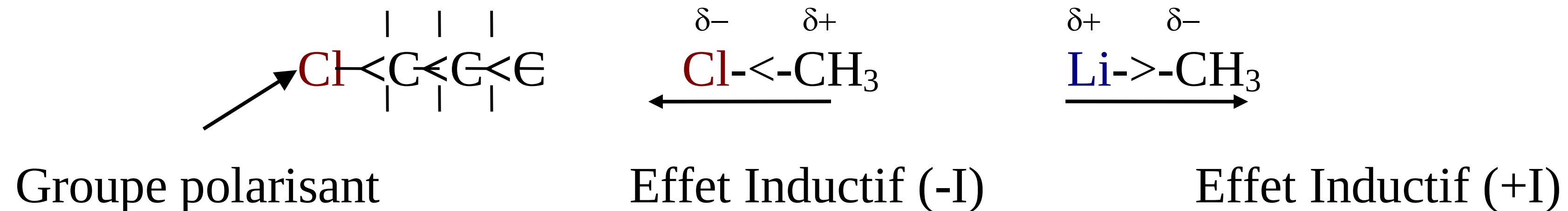
C'est-à-dire des atomes ou groupements donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I) Exemples : les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH_3 , C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}\dots$)

les effets inductifs attracteurs -I

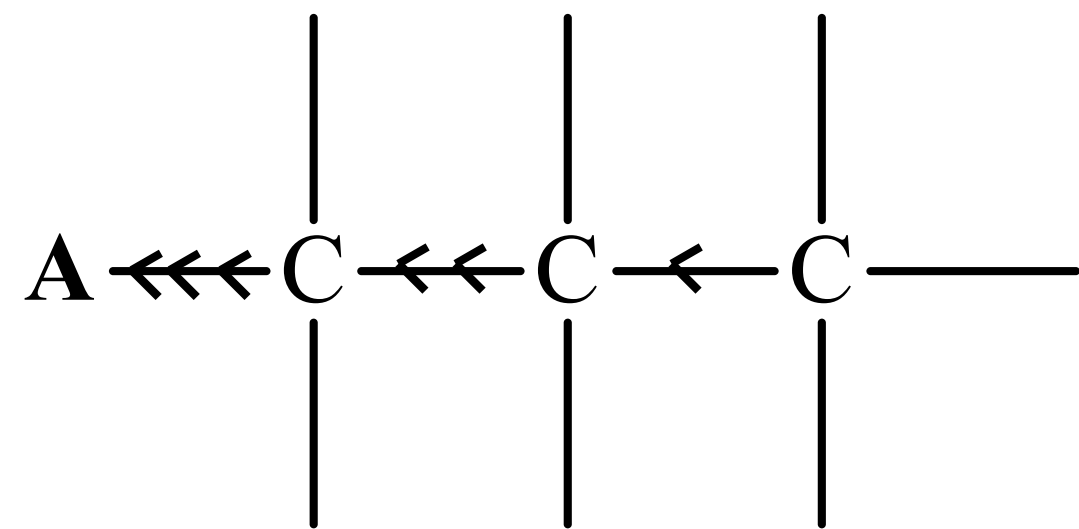
Des atomes ou groupements attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I)

Exemples : F, Cl, Br, OH, NH_2 , CN, NO_2 .

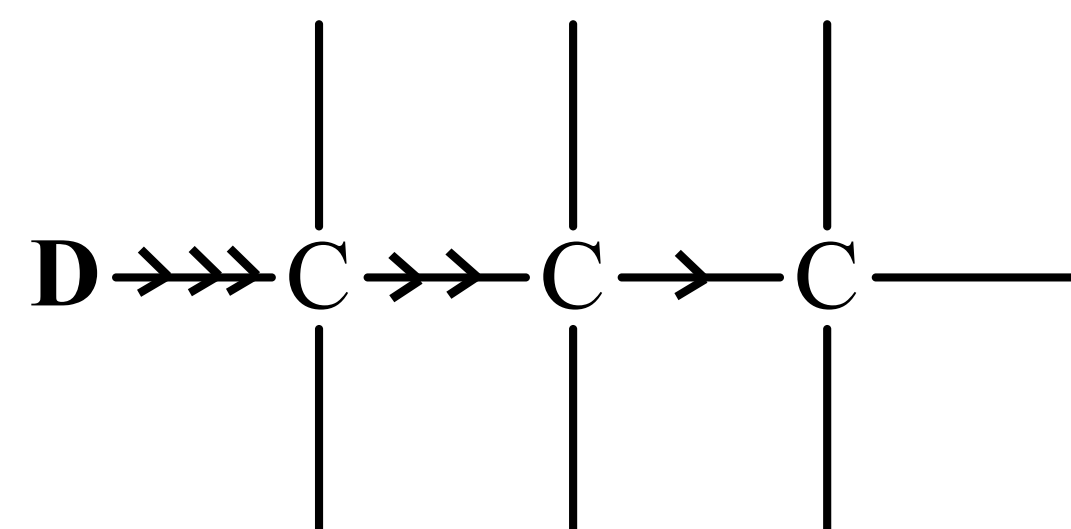
- La polarité se transmet de proche en proche le long des liaisons, d'autant mieux qu'elles sont polarisables. Cette transmission de la polarité constitue l'**effet inductif**. Il est représenté par des flèches sur les liaisons :



- L'effet est pratiquement nulle après trois liaisons σ et va plus loin à travers les liaisons π .
- Plus le groupe polarisant est électronégatif plus l'effet inductif attracteur (-I) est important, plus il est électropositif plus l'effet inductif répulsif (+I) est important.



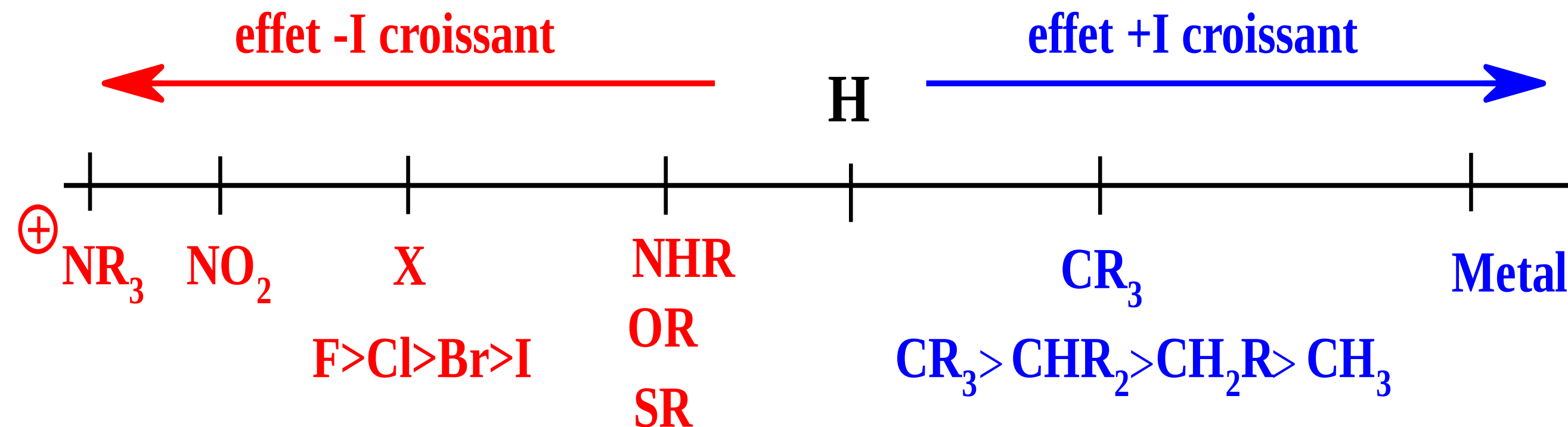
Effet Inductif attracteur (-I)



Effet Inductif donneur (+I)

On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories:

- Groupements à effet inductif donneur (+I).
- Groupements à effet inductif attracteur (-I).

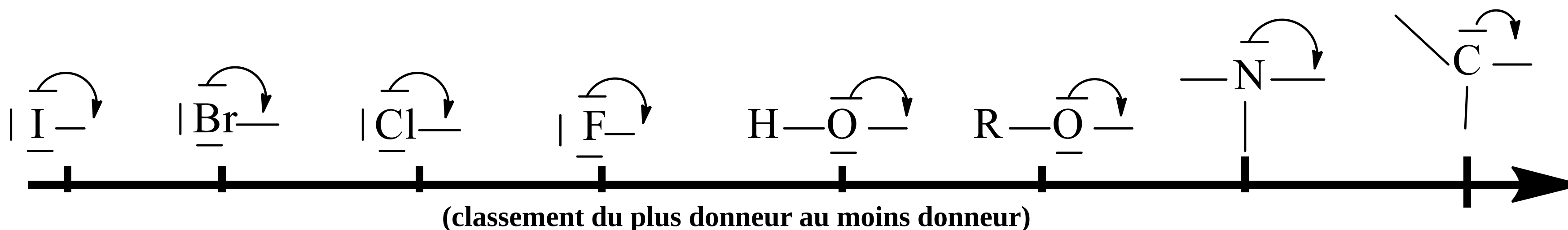


Effet mésomère

L'effet mésomère concerne les électrons π et n (doublets libres). Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π et n , favorisée par l'électronégativité relative des atomes liés. A nouveau, on note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M).

Effet mésomère donneur + M

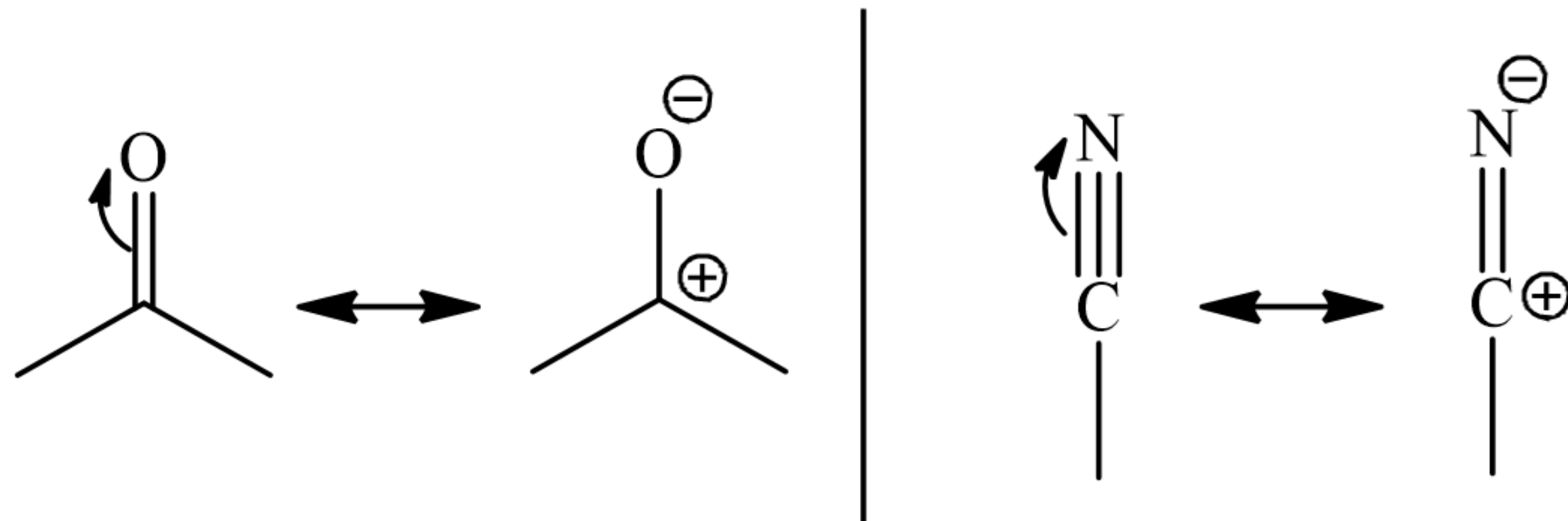
Classification de quelques groupements mésomères donneurs (classement du plus donneur au moins donneur) :



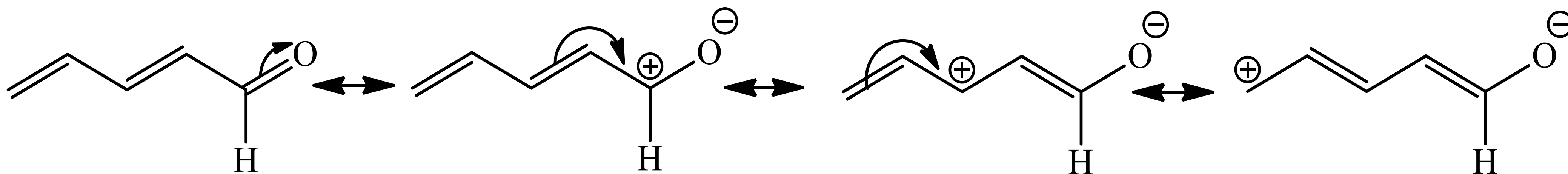
Effet mésomère attracteur - M

Exemples de groupements mésomères attracteurs, les formes représentées sont appelées formes limites mésomères. Elles sont utilisées notamment dans l'écriture des mécanismes réactionnels. La forme énol d'une cétone est une forme limite mésomère.

Lorsque l'on écrit des formes limites mésomères, il faut toujours respecter la neutralité de la molécule. Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges plus que de charges moins).



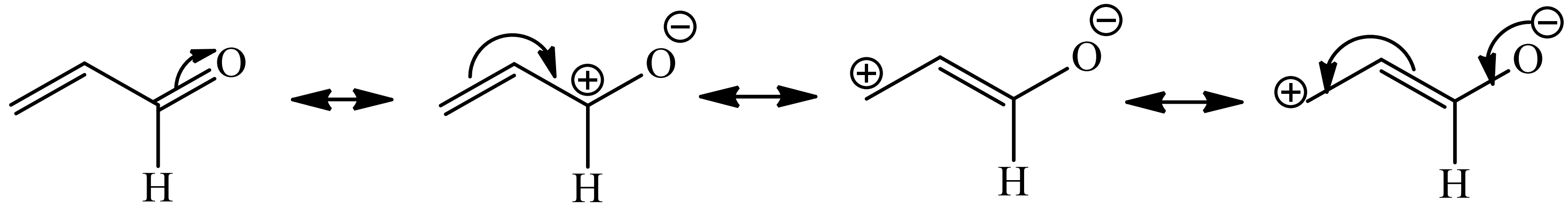
Transmission de l'effet mésomère assuré par conjugaison : l'écriture de ces formes mésomères permet de mieux comprendre où iront agir un électrophile et un nucléophile.



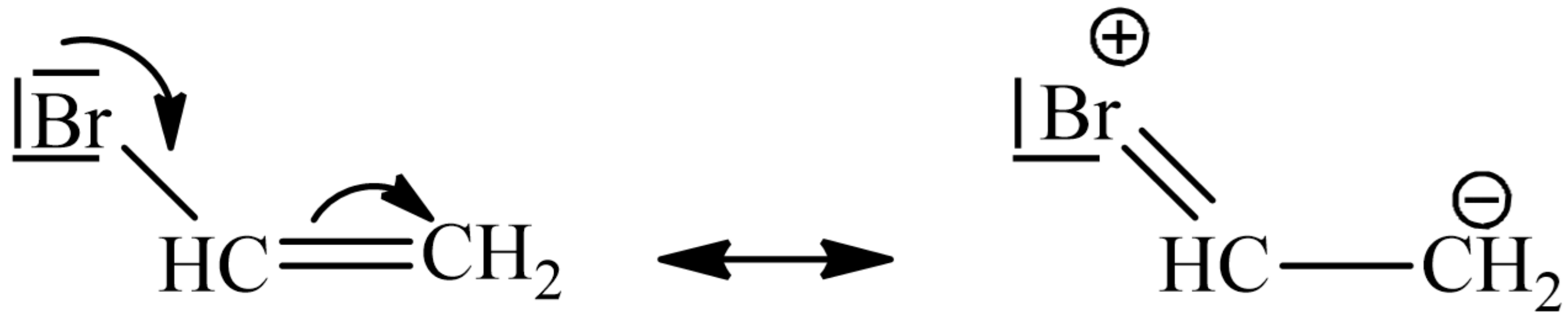
Les principaux systèmes conjugués

Une structure est dite « conjuguée », donc susceptible de présenter une délocalisation, nous étudierons uniquement les systèmes suivants :

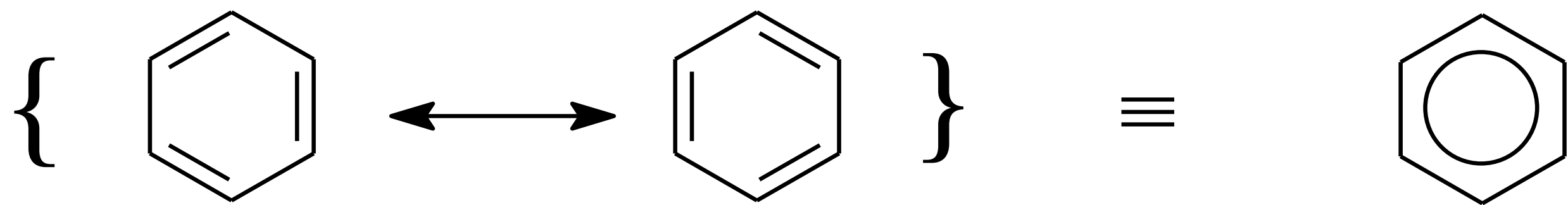
➤ Les électrons π : ($\pi\sigma\pi$)



➤ Les électrons π et n : $\pi\sigma n$



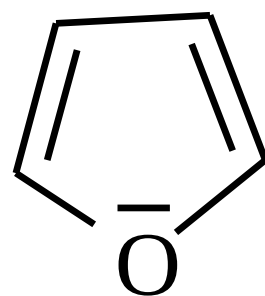
➤ $\pi\sigma$ (Charge)



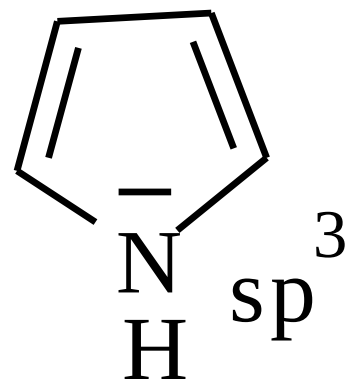
Cyclohexatriene

Le cycle à six n'est pas une condition nécessaire d'aromaticité.

Exemple :



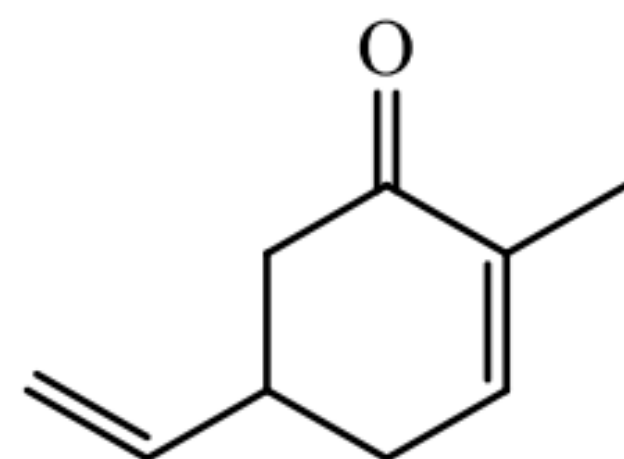
Furane



Pyrrole

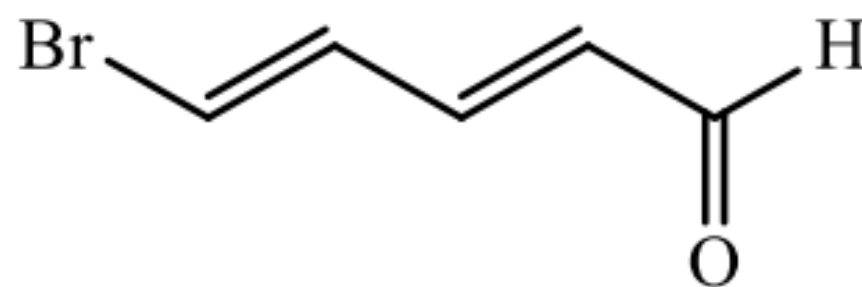
Exercice

Donner les formes mésomères possibles pour les molécules ou ions suivants : **(Formes limites)**

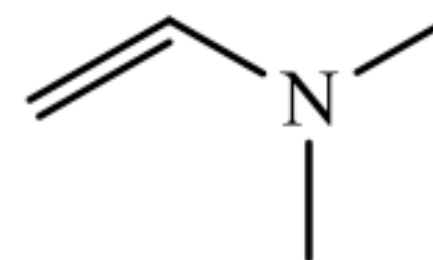


a

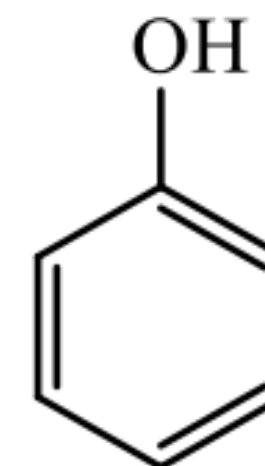
Carvone



b

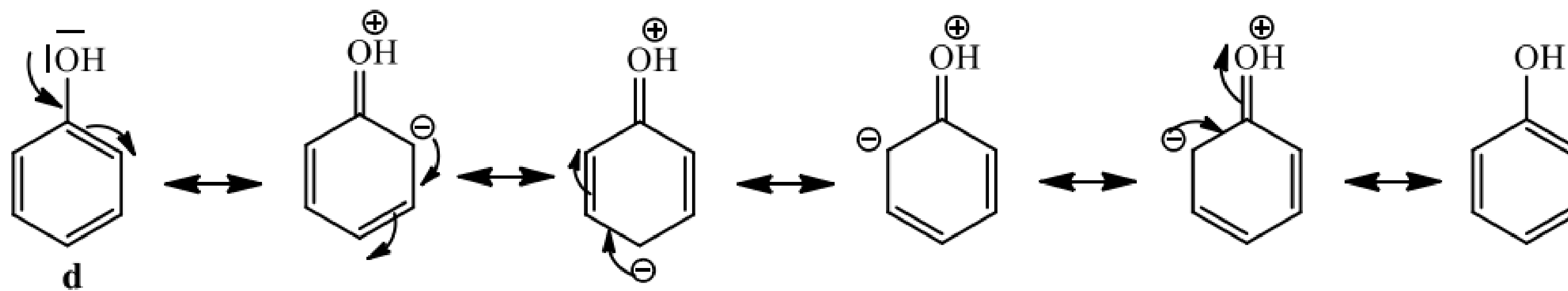
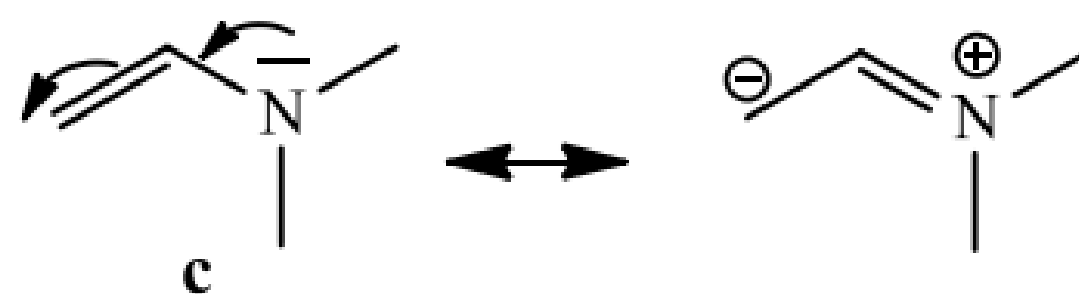
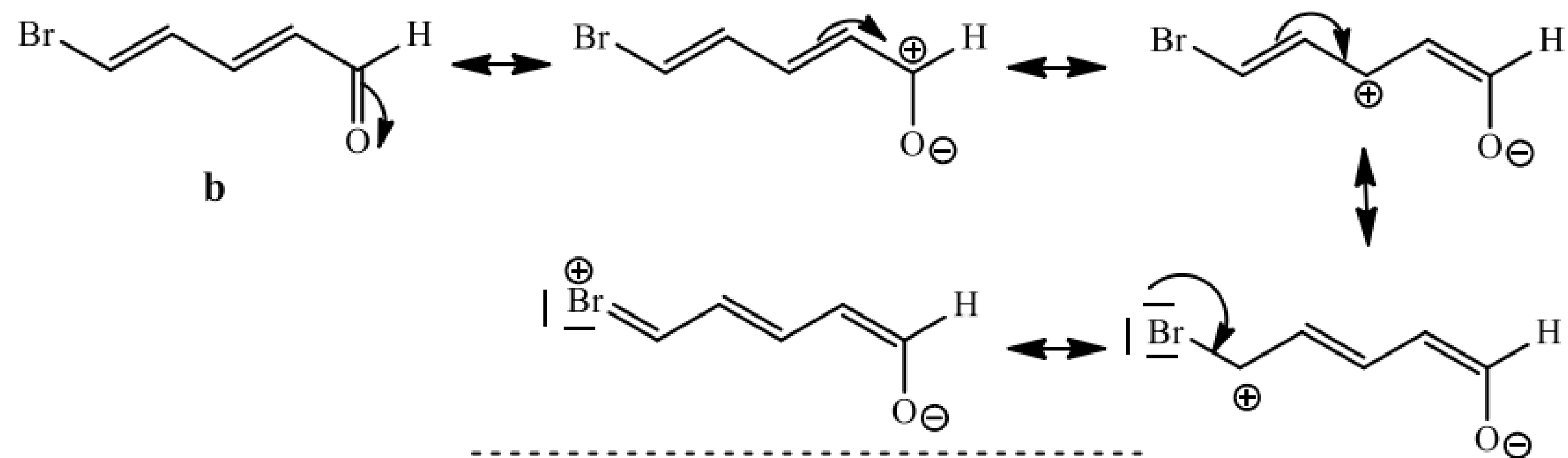
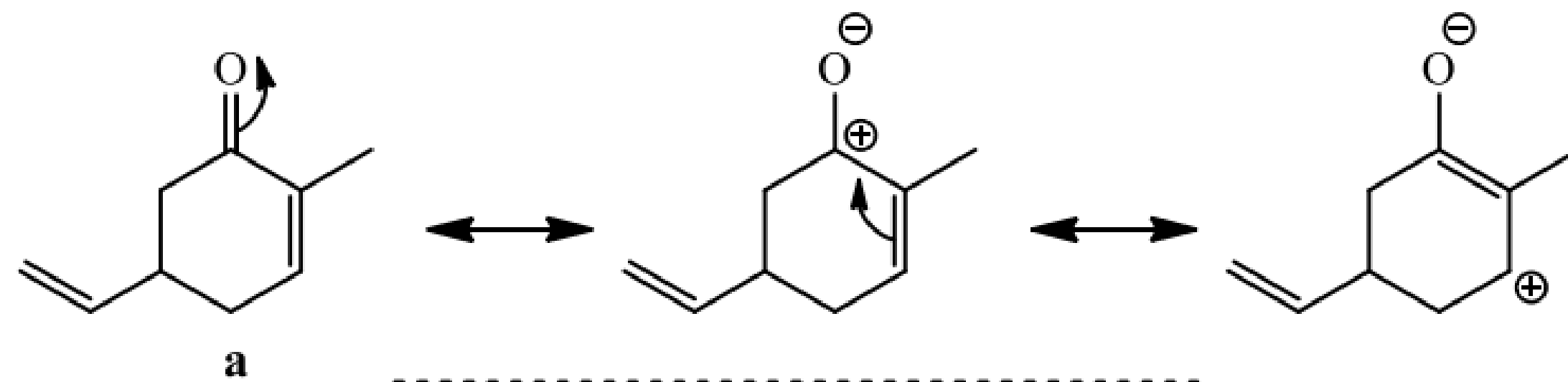


c



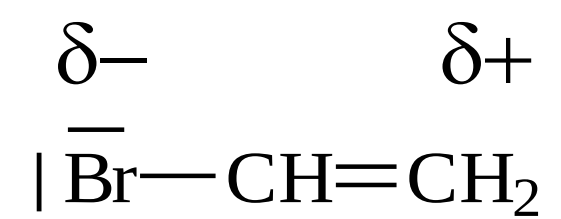
d

Phénol

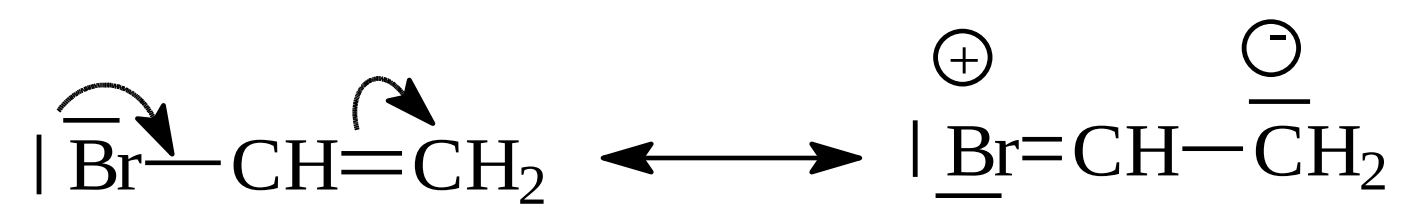


Remarque : L'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif.

Exemple :



effet inductif : le brome porte une charge négative



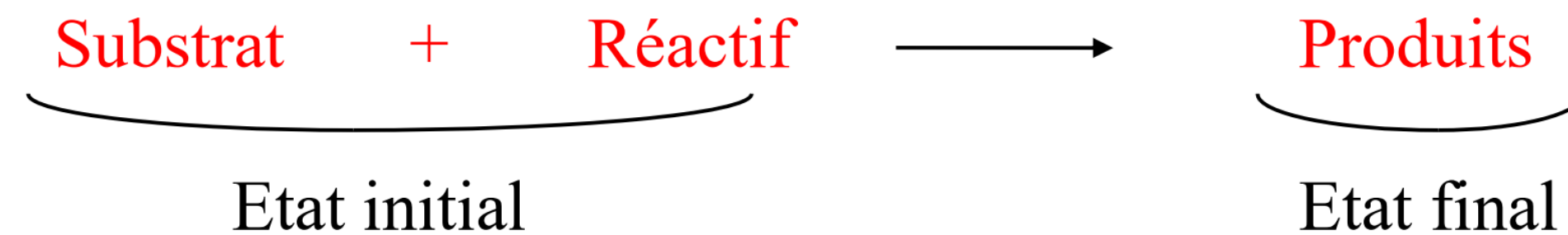
effet mésomère : le brome porte une charge positive

L'effet mésomère est plus fort que l'effet inductif, le brome possède donc une **charge positif**.

NOTION DE MECANISMES REACTIONNELS

NOTION DE MECANISMES REACTIONNELS

Nous avons jusqu'ici considéré les molécules au repos. Nous allons maintenant aborder la Chimie proprement dite, c'est à dire les transformations des molécules dans les réactions.



Les intermédiaires réactionnels

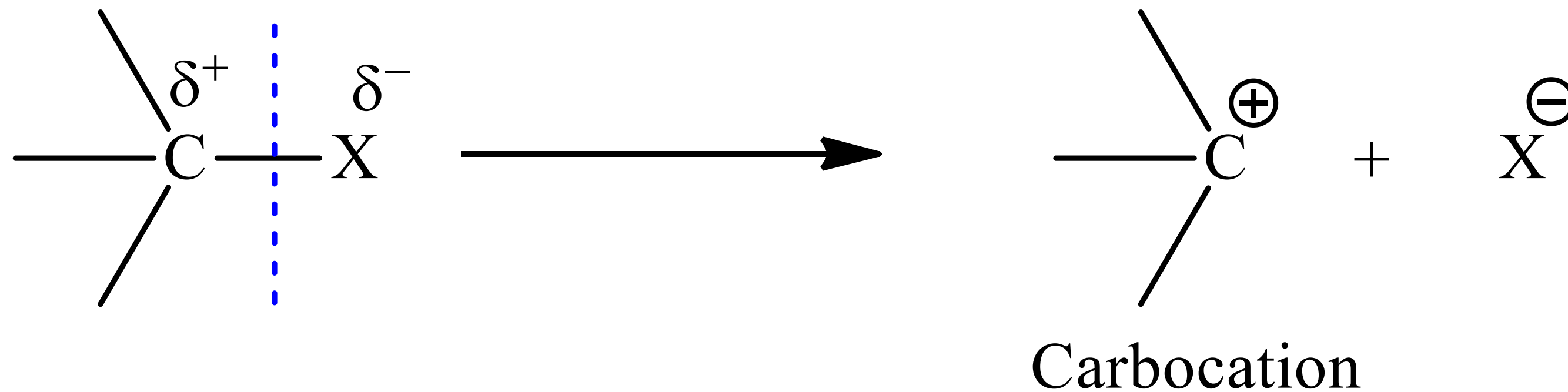
Les Carbocations

Géométrie :

- Les carbocations, possèdent seulement 6 électrons.
- Ils sont plans, et hybridés sp^2
- Ils possèdent une orbitale p vacante.

Formation

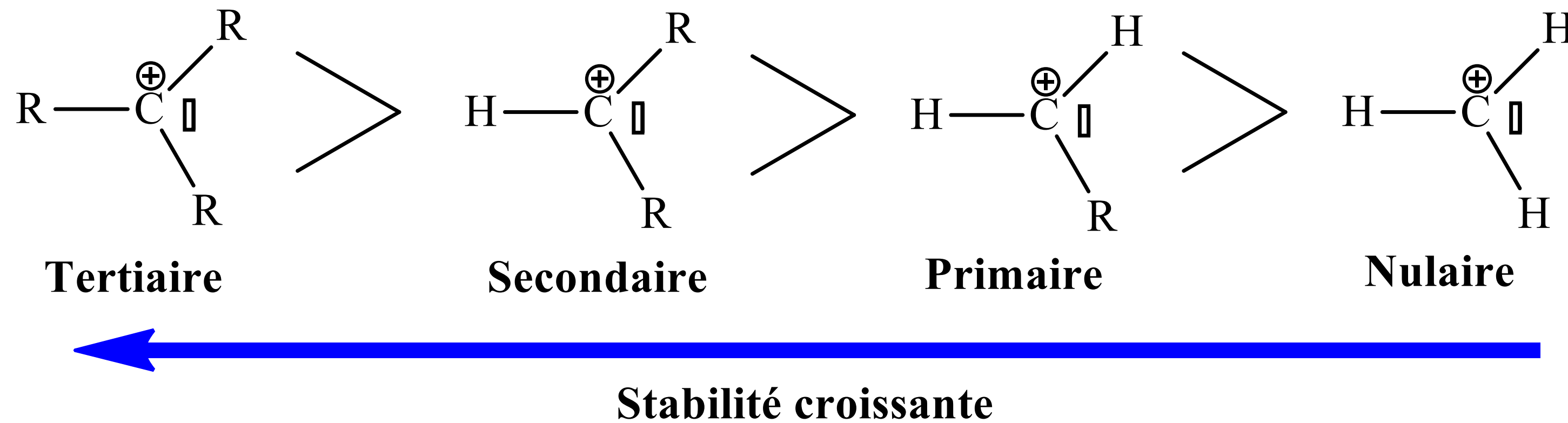
Les carbocations résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électronégatif



Stabilité

La stabilité d'un carbocation sera augmentée par tout effet électronique donneur +I ou par mésomérie.

➤ Effet Inductif

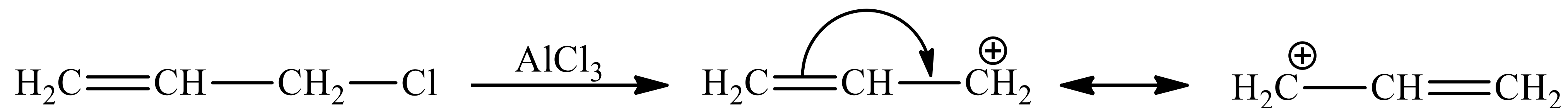


➤ Effet Mésonère

L'effet mésonère +M stabilise les carbocations.

L'existence de plusieurs formes mésonères entraîne une délocalisation de la charge positive.

Exemple : Carbocation allylique



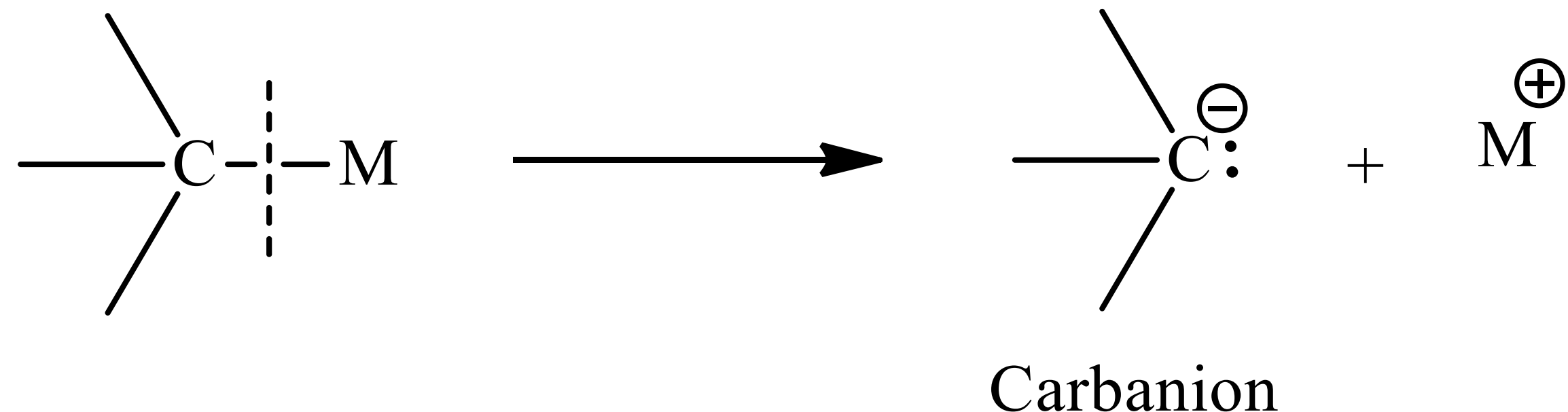
Les Carbanions

Géométrie

Contrairement aux carbocations, les carbanions sont porteurs de 8 électrons dont un doublet libre et une charge négative. Ils ont une géométrie tétraédrique donc d'hybridation sp^3

Formation

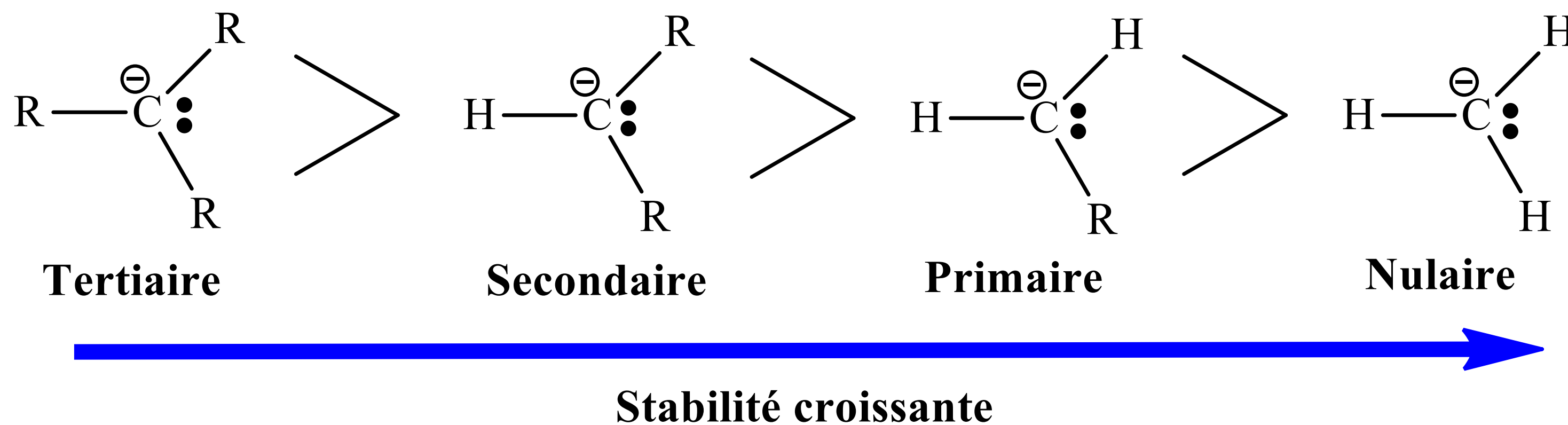
Les carbanions résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome moins électronégatif que le carbone.



Stabilité

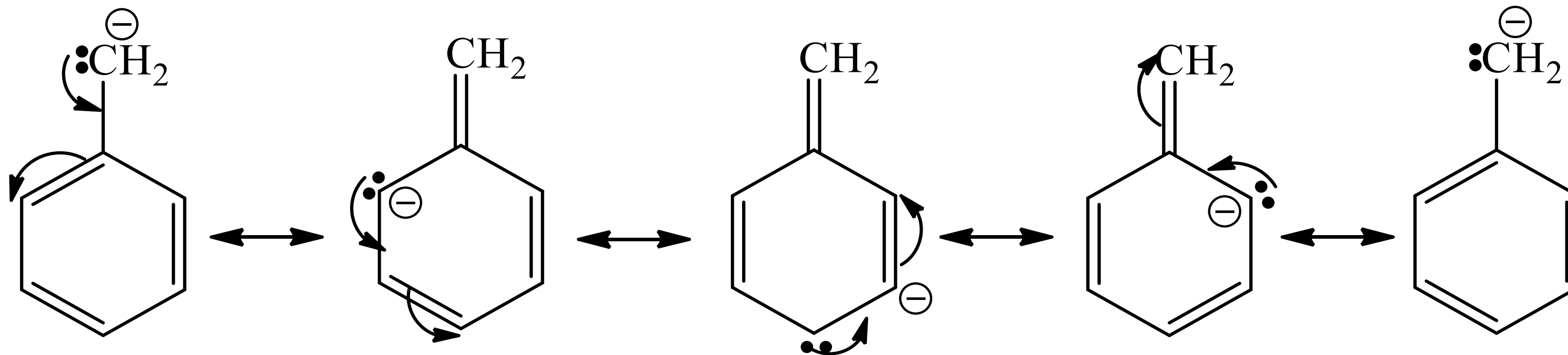
Contrairement aux carbocations, l'effet (+I) ou (+M) rend les carbanions instables. L'effet (-I) stabilise les carbanions.

➤ Effet Inductif



➤ Effet Mésonère

L'effet mésonère –M stabilise les carbanions



Les radicaux libres

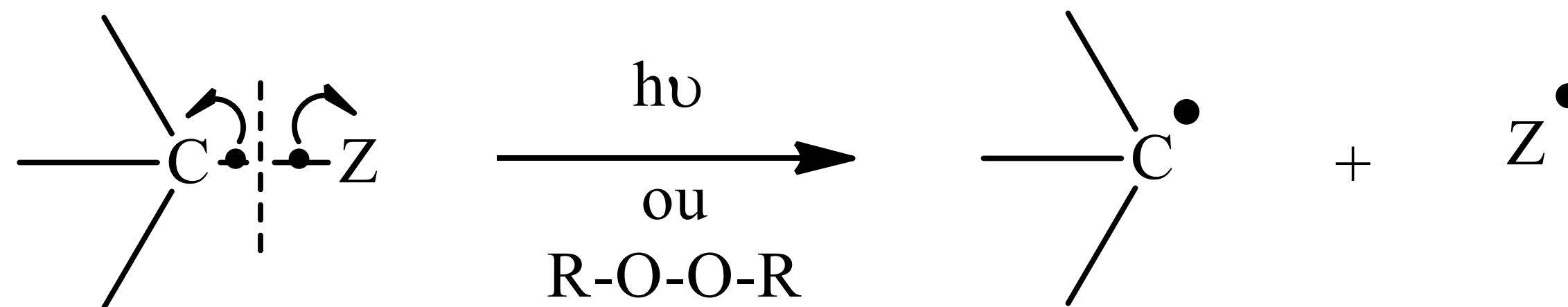
Définition

Les radicaux libres sont des édifices atomiques neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique

Formation

Les radicaux résultent d'une rupture homolytique (symétrique) pouvant être entre un carbone et un autre atome de carbone, un hydrogène, un chlore ou un oxygène.

La rupture homolytique est favorisée dans des solvants apolaires, aprotiques en présence de peroxydes organiques ou sous rayonnement photochimique

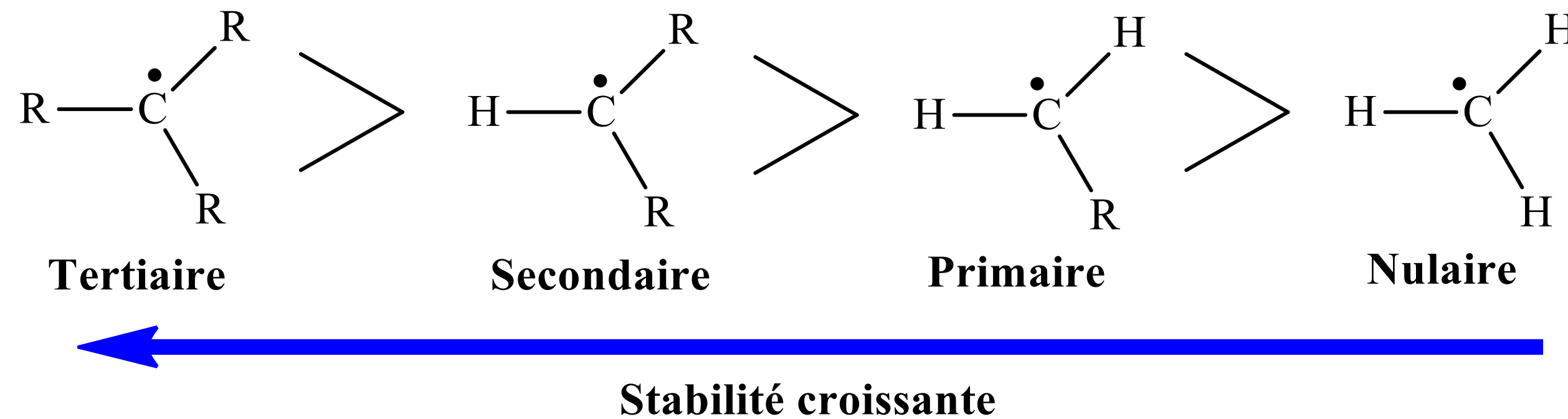


Carbone radicalaire

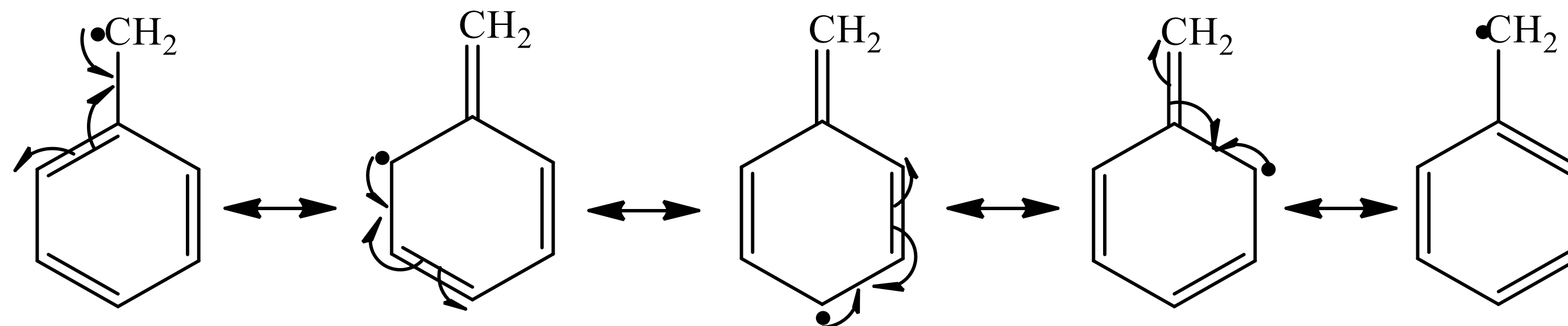
Stabilité

La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations

➤ Effet Inductif

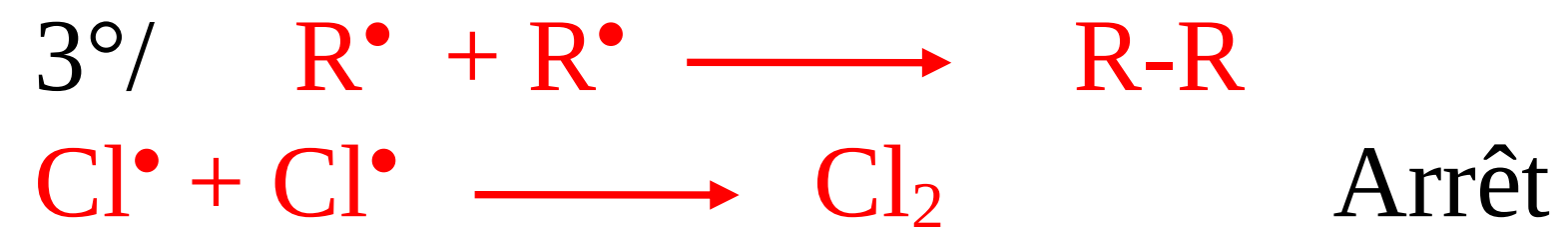
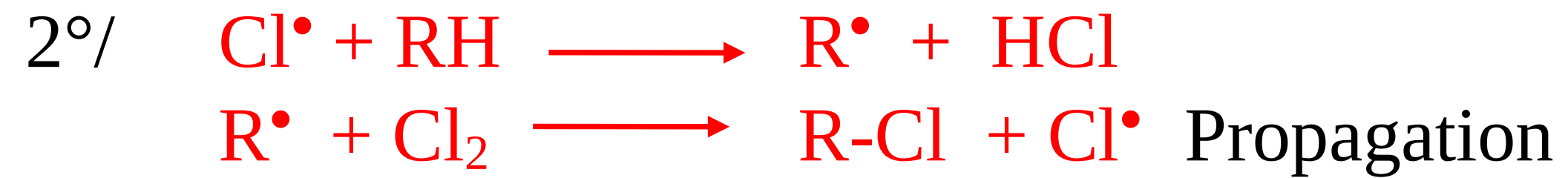


➤ Effet Mésomère



Exemple de réaction radicalaire : Halogénéation d'un alcane :

Lors de cette réaction **radicalaire**, on distingue les trois phases suivantes :



Types de réaction organiques:

On peut classer les réactions organiques dans les quatre catégories suivantes:

- 1) Substitutions
- 2) Additions
- 3) Eliminations
- 4) Transpositions

La signification des termes est évidente:

Exp:

Substitutions

transformation du
benzène en
bromobenzene

Additions

l'Addition du brome
à une double liaison

Eliminations

l'Elimination de HBr
pour former une
double liaison

Transpositions

l'enolisation d'une cétone
constitue un exemple simple de
réarrangement ou transposition

Dans certains cas, une réaction complexe peut appartenir à plusieurs des ces catégories mais chacune des étapes successives qui la constituent peut toujours être classés dans une seule de ces catégories

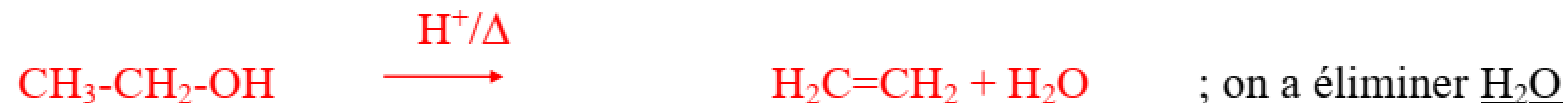
1°/ Réaction de substitution :

Exemple :



2°/ Réaction d'élimination :

Exemple :

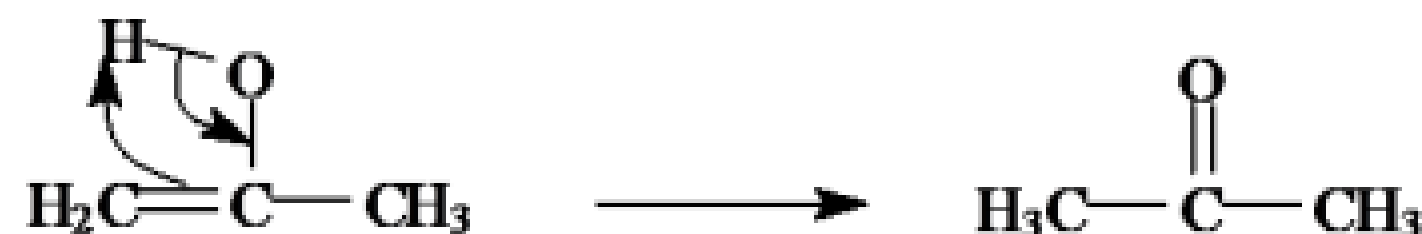


3°/ Réaction d'addition :

Exemple :



4°/ Réaction de transposition :



Réaction de dégradation :

Exemple :

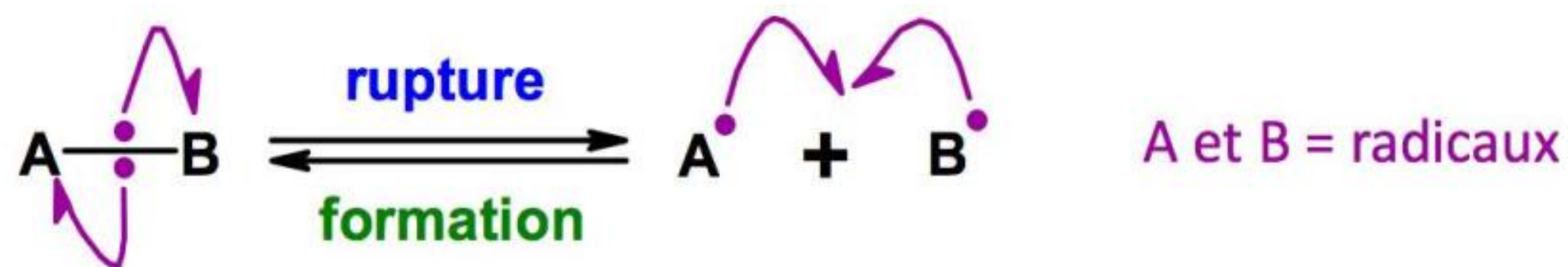


Les réactions organiques consistent en des transferts d'électrons d'un nucléophile vers un électrophile. On a donc:

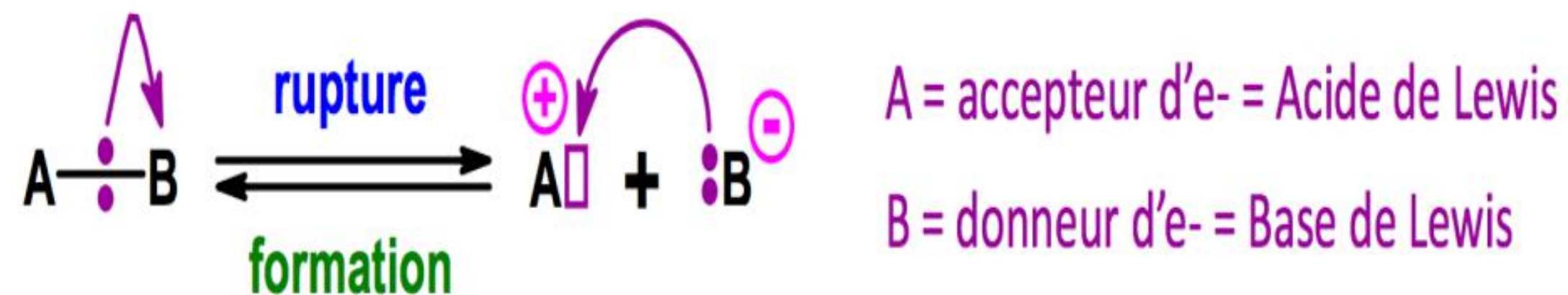
- une rupture d'une liaison
- une création d'une nouvelle liaison.

Ces réactions peuvent procéder par :

1° / Rupture homolytique : il s'agit de la rupture de liaison covalente entre deux fragments où chacun retient un électron du doublet d'électrons liants.



2° / Rupture hétérolytique : il s'agit de la rupture de la liaison covalente entre deux fragments où l'un seulement conserve la totalité du doublet d'électrons liants.



3° / Réarrangement des orbitales moléculaires ou Transposition



Réaction de
Diels-Alder

- Les réactifs (Acides et Bases, Electrophile et Nucléophile) :

Acide :

Un acide de LEWIS est une entité qui comporte un atome avec une orbitale vide :

BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , H^+ capable de recevoir un doublet électronique libre d'une base.

4° / Réactifs nucléophiles:

Sont des espèces chargées négativement (anions) ou des molécules neutres ayant un doublet électronique non liant :

Ex: OH^- X^- CN^- $\text{H}_2\bar{\text{O}}$ $\bar{\text{N}}\text{H}_3$

Base :

Une base de LEWIS est une entité porteuse d'un doublet libre : NH_3 , H_2O

5° / Réactifs électrophiles:

Sont des espèces chargées positivement (cations) ou des molécules neutres déficitaires en électron:

Ex: NO_2^+ H^+ Na^+ [AlCl_3

Site électrophile :

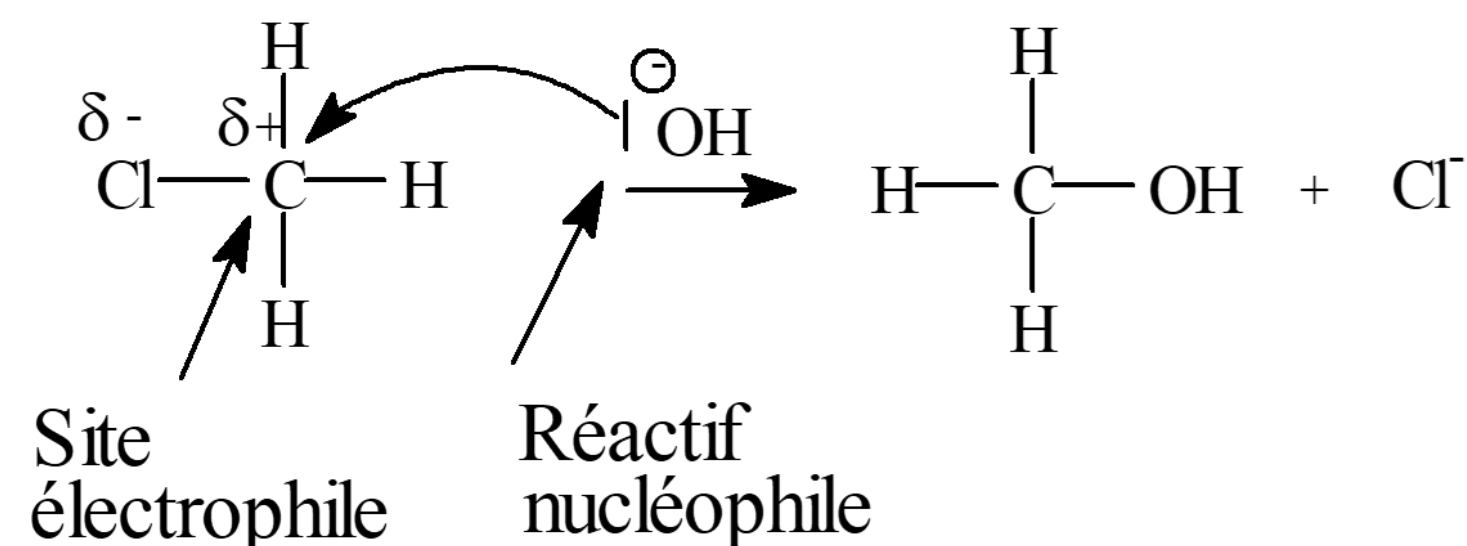
Un site électrophile (symbolisé E+) est pauvre en électrons, il va donc essayer de « gagner » des électrons provenant d'un composé nucléophile (noté Nu-).

Site nucléophile

Un site nucléophile possède une densité électronique élevée, il est donc susceptible de réagir avec un composé électrophile avide d'électrons.

Classification des réactions selon leur aspect électronique :

Exemple :



Une réaction est appelée **nucléophile** lorsque le réactif utilisé est nucléophile.
Une réaction est appelée **électrophile** lorsque le réactif utilisé est électrophile.

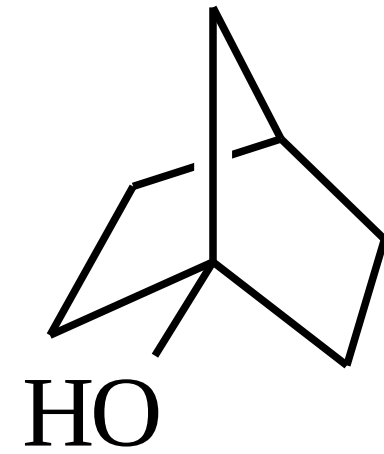
Les différents aspects d'une réaction :

Trois aspects sont à considérer dans une réaction :

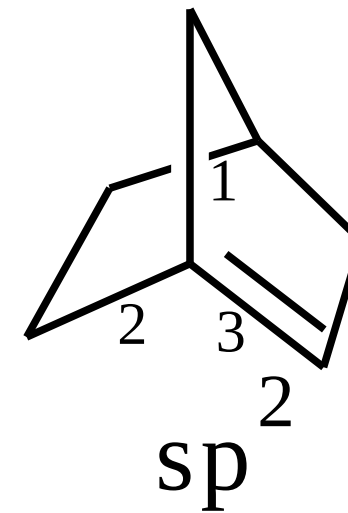
a) *aspect électronique* .

b/ *aspect géométrique ou stérique*

Exemple :



(1)



(2)

La structure (2) est impossible car les liaisons 1, 2 et 3 ne peuvent être coplanaires.

c) *aspect énergétique* :

- la thermodynamique des réactions
- la cinétique des réactions

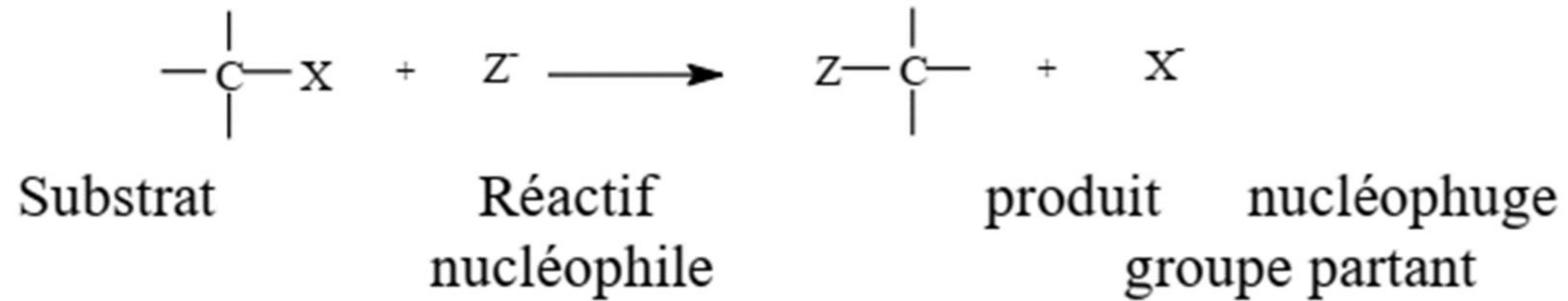
Les aspects cinétique et thermodynamique dépendent de la température, du solvant et du catalyseur.

On doit prendre en considération les interactions entre : (solvant- substrat), (solvant-réactif) , (solvant-intermédiaires éventuels) et (solvant- produits).

Etude des mécanismes réactionnels

A/ Réaction de substitution :

substitution nucléophile SN :



On distingue deux type de SN :

Substitution Nucléophile d'ordre 1 (SN₁) :

Substitution Nucléophile d'ordre 2 (SN₂)

Substitution Nucléophile Monomoléculaire SN1

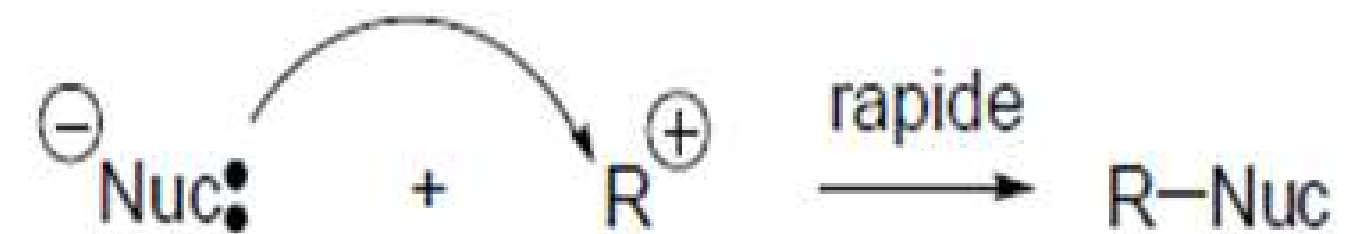
Mécanisme:

LA Substitution Nucléophile Monomoléculaire SN1 se fait en deux étapes

➤ la première étape est lente (rupture hétérolytique)

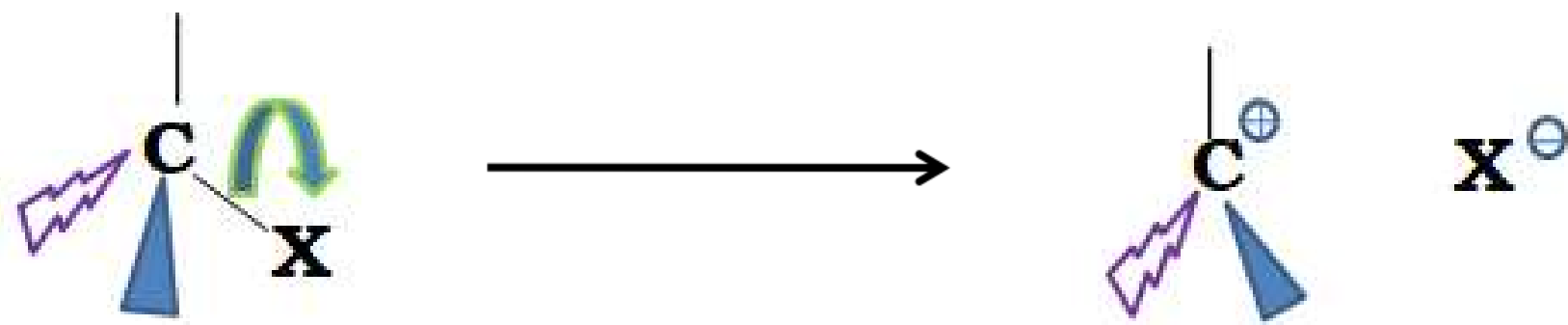


➤ la deuxième étape est rapide

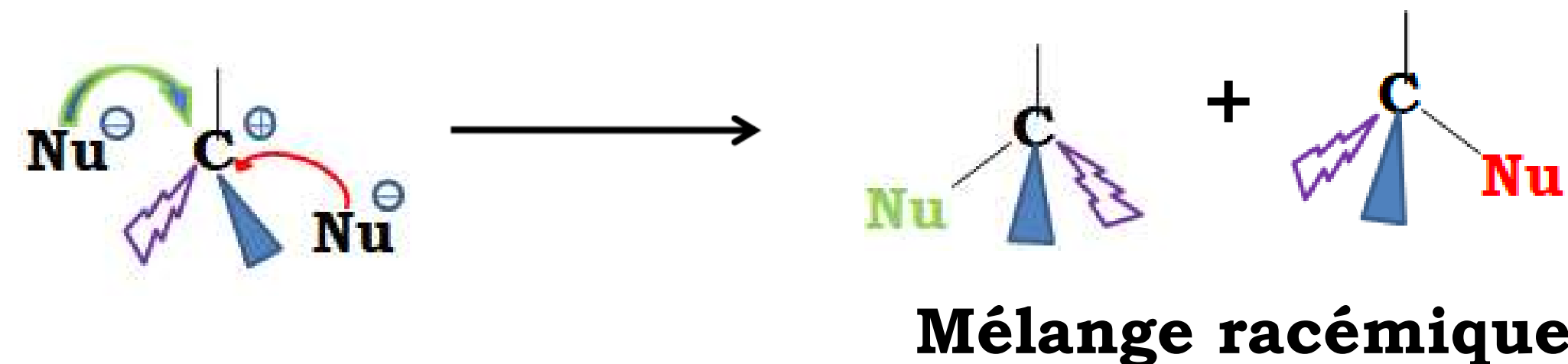


IV.2.Cas d'un carbone asymétrique

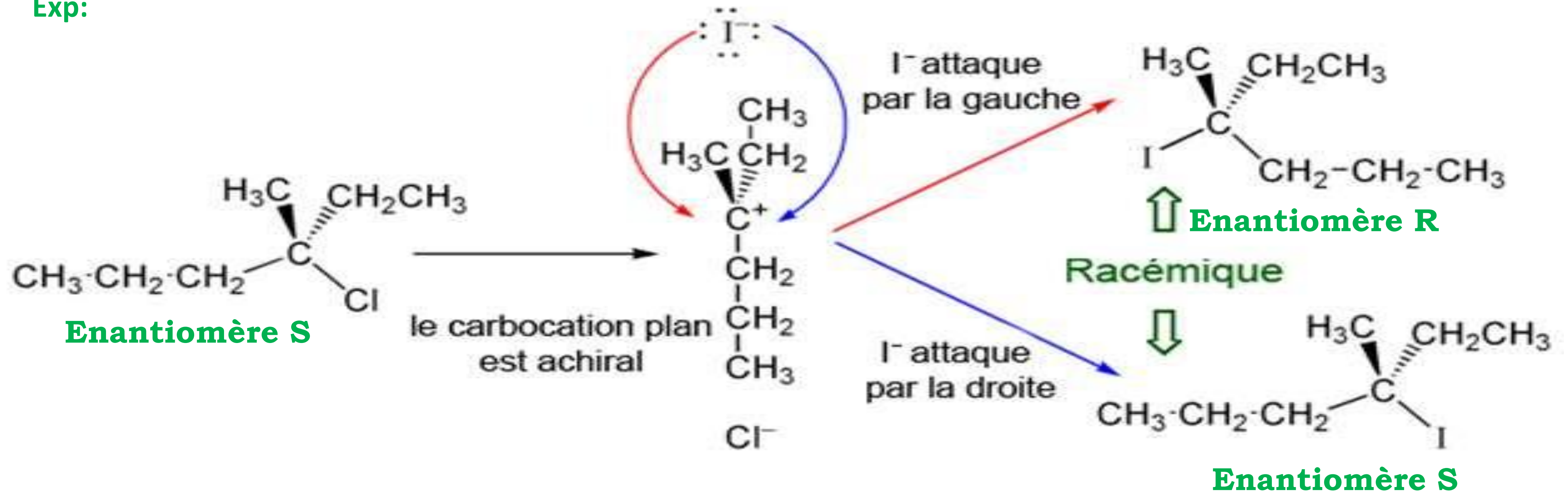
1^{ère} étape (lente) départ nucléofuge et formation d'un carbocation



2^{ème} étape (rapide) attaque du réactif nucléophile et formation de deux énantiomères



Exp:

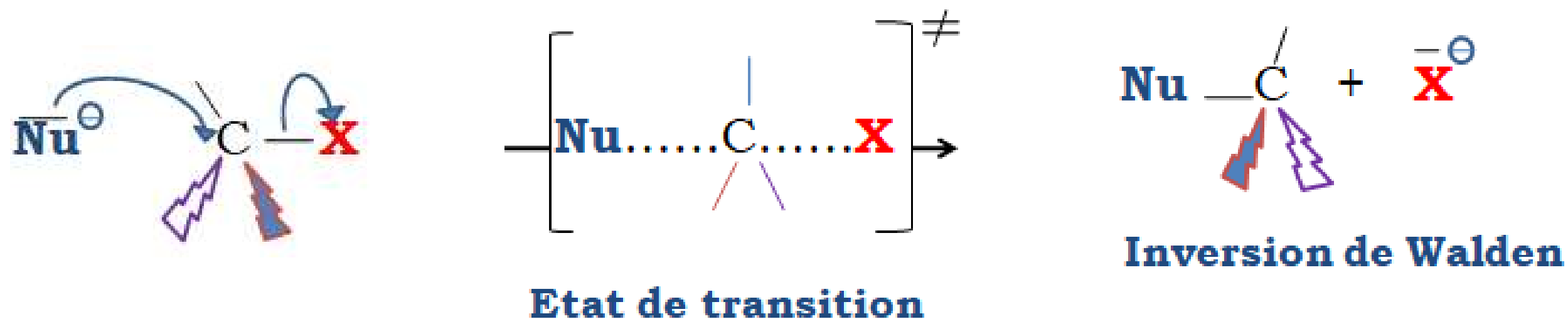


Stéréochimie :

le carbocation formé est plan. Si le carbone siège de la réaction est asymétrique, l'attaque nucléophile aura lieu sur les deux côtés conduisant ainsi à un mélange racémique de deux énantiomères donc:

réaction **non stéréospécifique**

Mécanisme de la réaction



La réaction se fait en une seule étape. Le nucléophile s'approche du carbone par le côté opposé au nucléofuge.

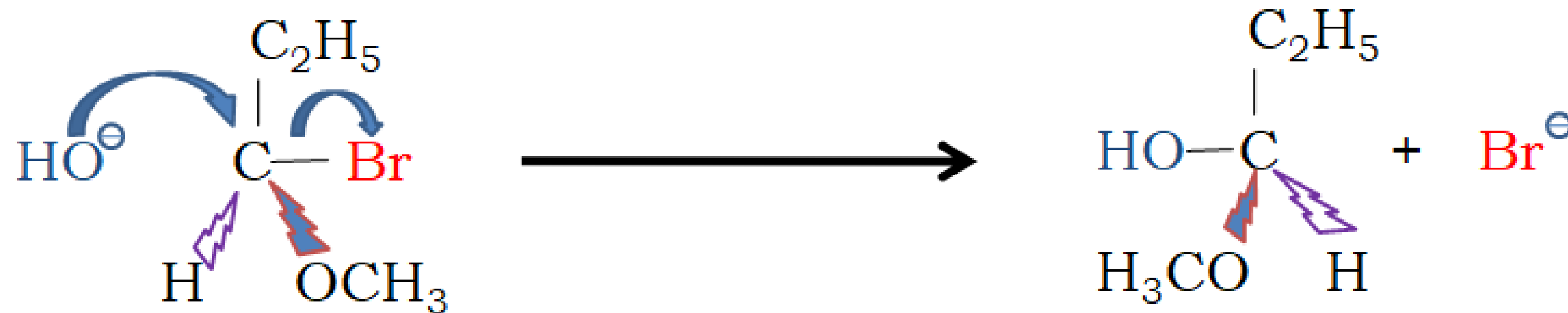
Dans l'état de transition, la liaison Nu-C commence à se former, alors que la liaison C-X commence à se rompre.

Les trois liaisons autour du carbone central sont coplanaires.



Stéréochimie

si le carbone siège de la réaction est asymétrique, la réaction conduit à une inversion de configuration. On obtient un seul énantiomère donc réaction **stéréospécifique**



B/ Réaction d'élimination :

Exemple :



; on a éliminé H₂O

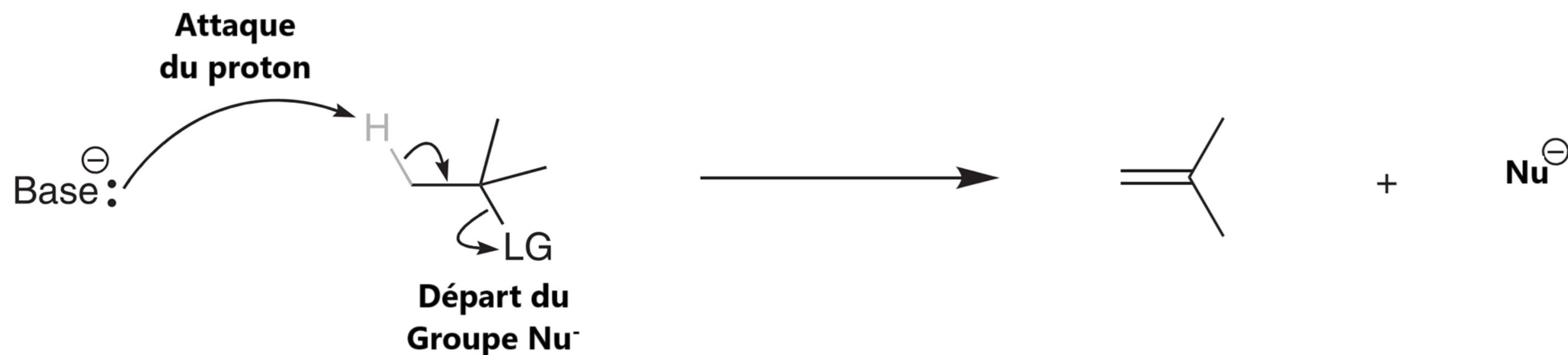
β-élimination E2

β-élimination E1

I. β-élimination E2

Mécanisme E2 :

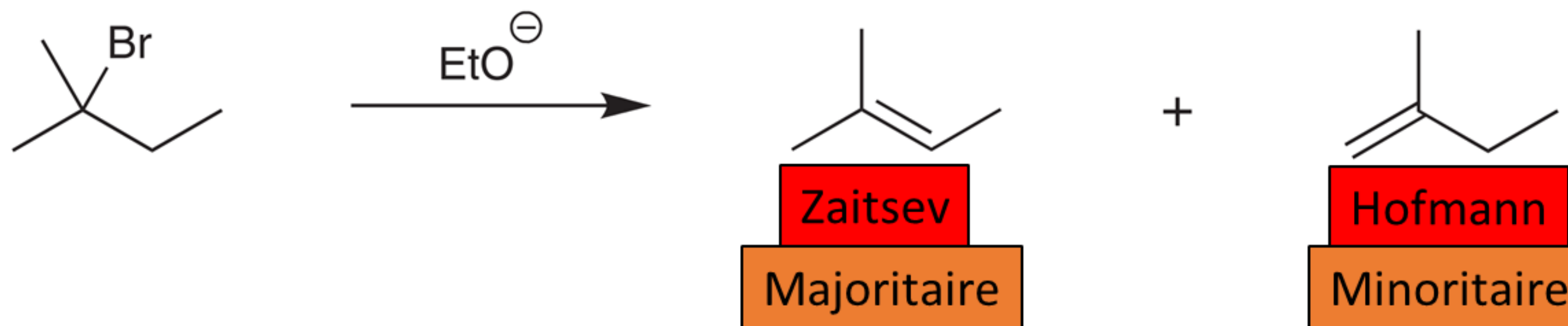
Dans un processus E2, une base élimine un proton, entraînant en même temps l'élimination du groupe partant.



Notez qu'il n'y a qu'une seule étape dans ce mécanisme (sans formation d'intermédiaires), et que cette étape implique à la fois le substrat et la base.

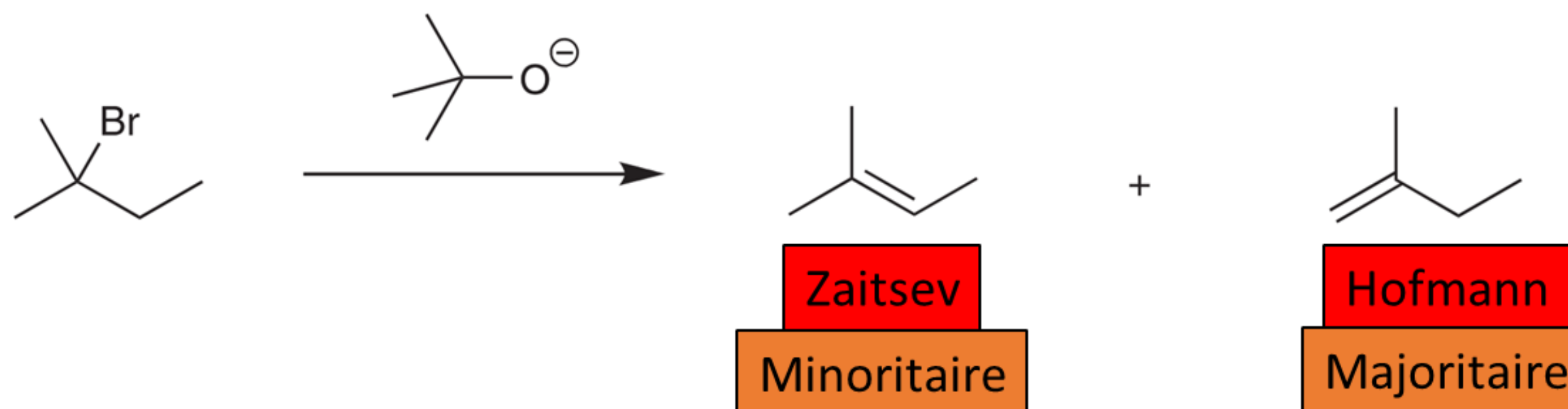
Régiochimie de la réaction

Exp 1



Pour une réaction d'élimination où plusieurs alcènes peuvent se former, les produits sont nommés en fonction de leur degré de substitution. L'alcène le plus substitué est appelé produit de Zaitsev, tandis que l'alcène le moins substitué est appelé produit de Hofmann. En général, le produit de Zaitsev est le produit principal.

Exp 2

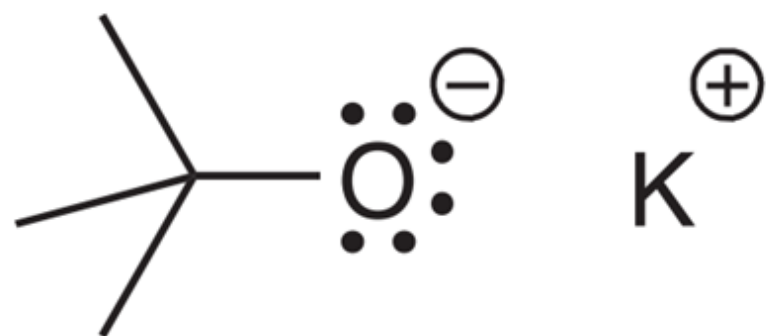


Dans ce cas, le produit de Hofmann est le principal produit en raison de l'utilisation d'une base stériquement encombrée

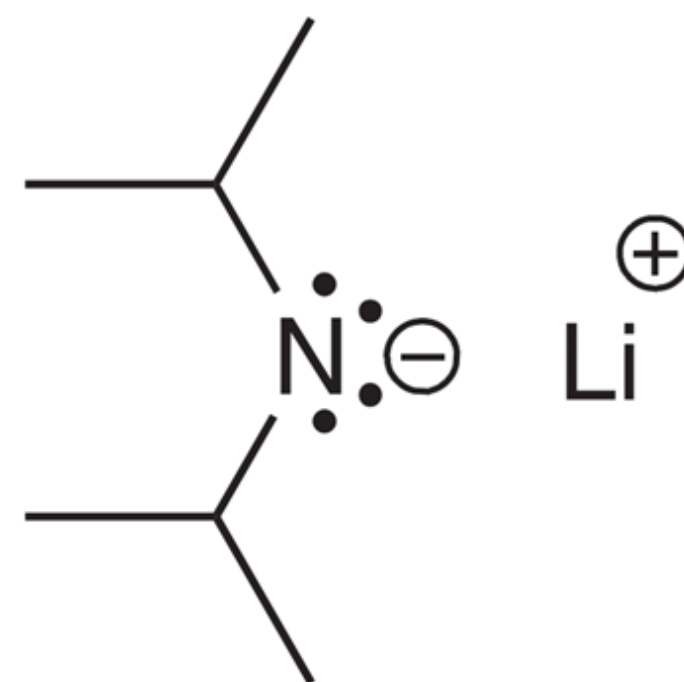


le résultat régiosélectif d'une réaction E2 peut souvent être contrôlé en choisissant soigneusement la base.

Voici deux exemples de bases stériquement encombrées :



Le tert-butoxide de potassium
(*t*-BuOK)

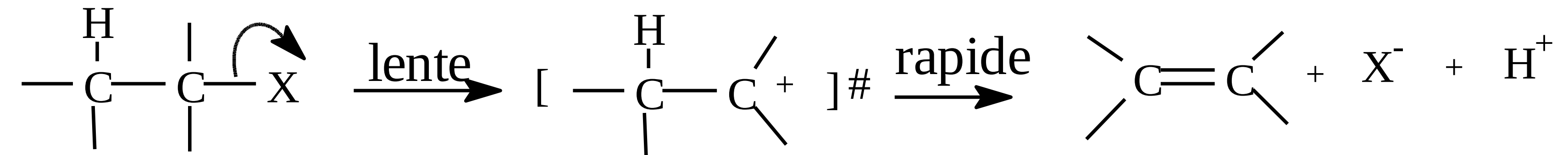


Lithium diisopropylamide
(LDA)

β -élimination E1

Mécanisme de la réaction

Se fait en deux étapes



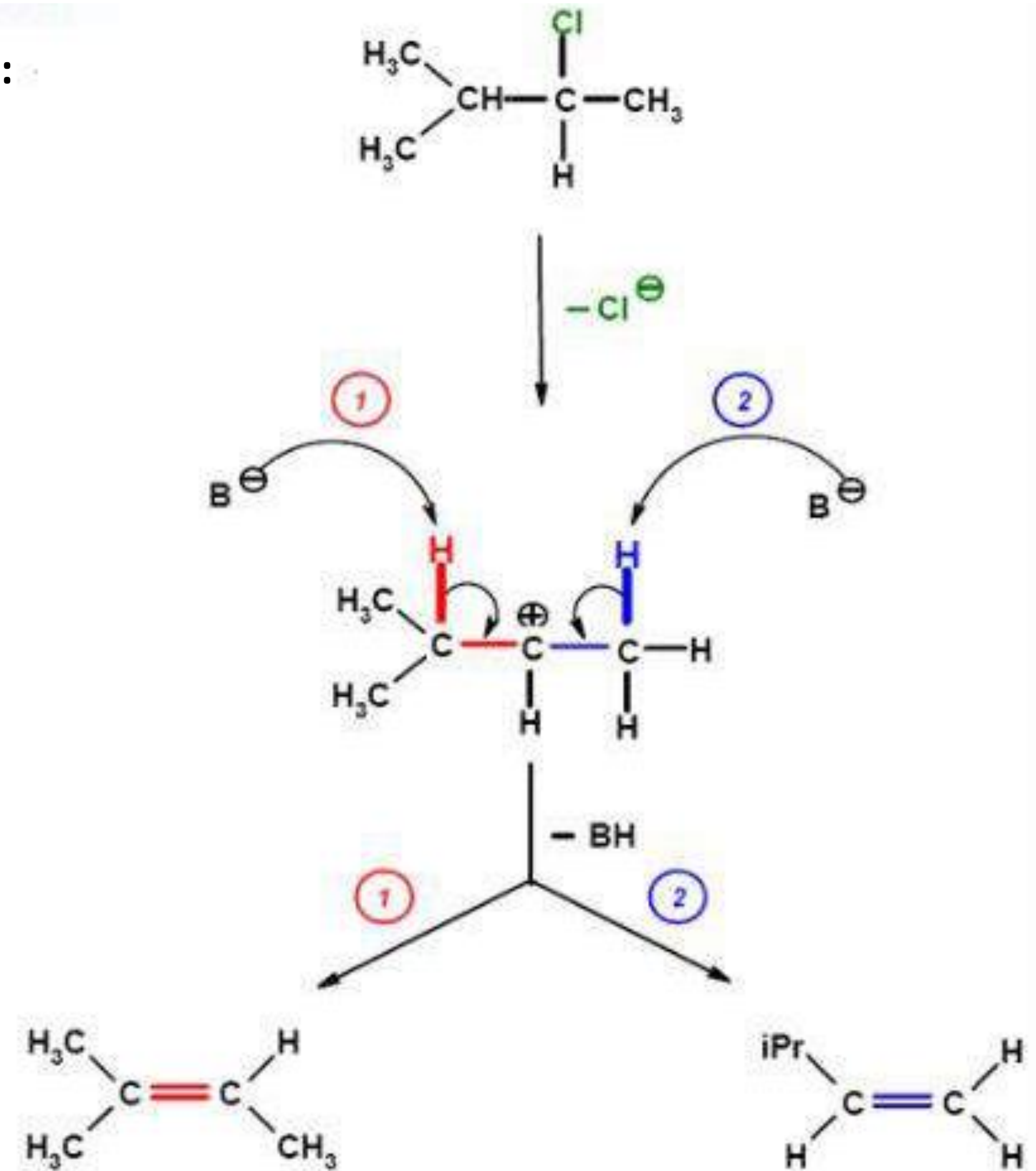
1.3. Régiochimie de la réaction

Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné (ou le plus substitué) pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable).

réaction régiosélective

Le résultat régiosélectif du mécanisme E1 ne peut pas être contrôlé. Le produit de **Zaitsev** sera généralement obtenu

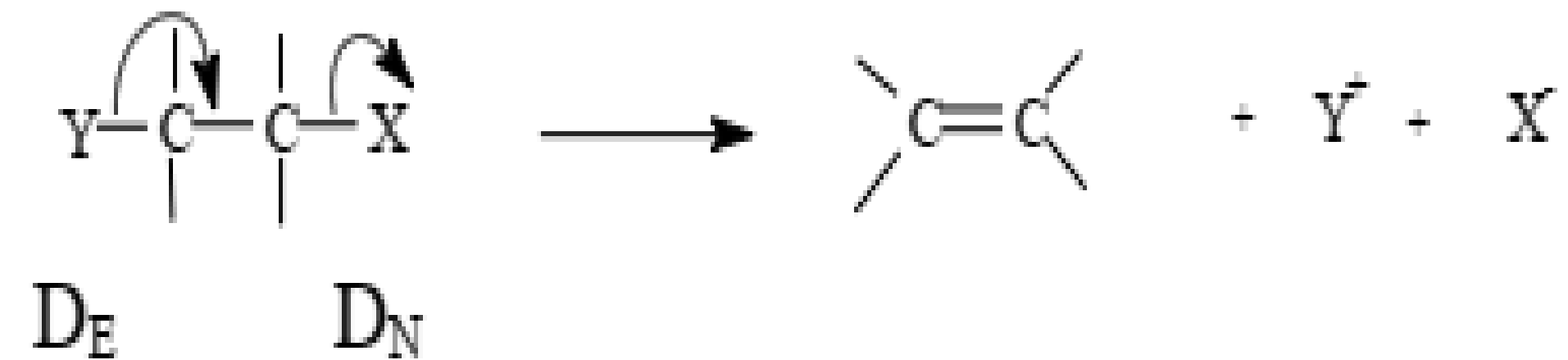
Exp:



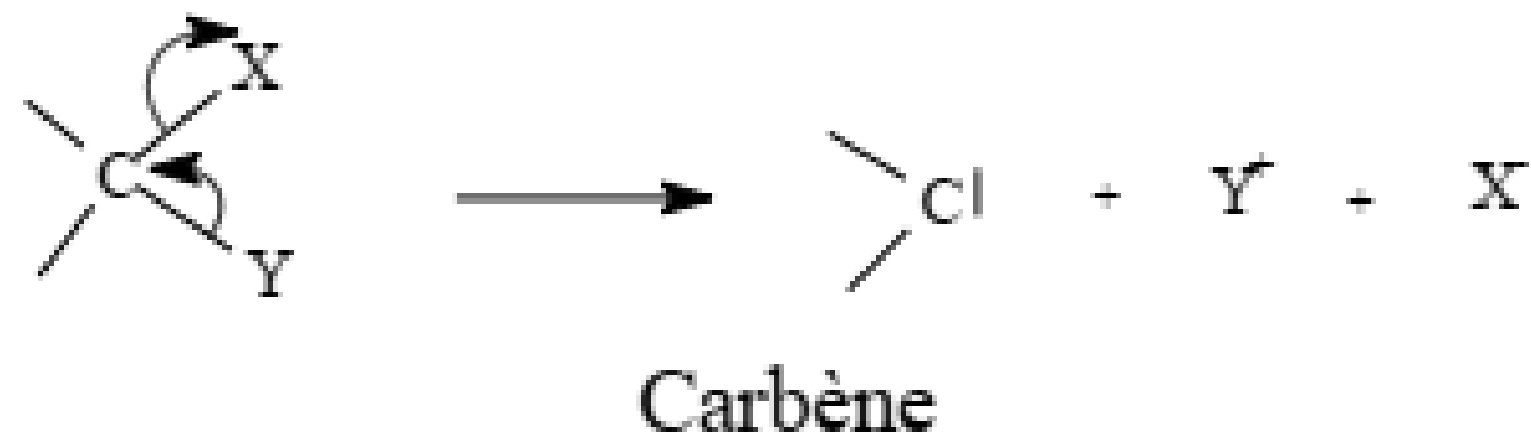
alcène le plus substitué

Remarque

* Si X et Y sont liés à deux carbone vicinaux on a **β élimination**, on obtient une alcène.



* Si X et Y sont liés au même carbone on a **α élimination**, on obtient une carbène.



C/ REACTION D'ADDITION :



Quand la molécule de l'alcène est dissymétrique l'addition obéit à la règle de **MARKOVNIKOFF** : c'est-à-dire la fixation de nucléophile se fait sur le carbone le plus substitué.

Remarque : en présence de peroxyde (R-O-O-R) l'addition de HBr sur un alcène dissymétrique obéit à la règle **anti-MARKOVNIKOFF** ; Br s'additionne sur l'atome du carbone le moins substitué.

